

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTE DE PHARMACIE

Année 1932-1933.

N° 25.

RECHERCHES

SUR LE

SOLANUM SODOMAEUM L.

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de

Docteur de l'Université de Paris

(Pharmacie)

Présentée et soutenue le 29 Juin 1933.

PAR

CH. THOMAS,

PHARMACIEN,

ANCIEN INTERNE DES HÔPITAUX DE LYON.

JURY { MM. EM. PERROT, Président.
A GORIS, Professeur.
R. DELABY, Agrégé.

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE MAURICE DECLUME.

1933



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1932-1933.

N° 25.

RECHERCHES

SUR LE

SOLANUM SODOMAEUM L.

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de

Docteur de l'Université de Paris

(Pharmacie)

Présentée et soutenue le 29 Juin 1933.

PAR

CH. THOMAS,

PHARMACIEN,

ANCIEN INTERNE DES HÔPITAUX DE LYON.

JURY { MM. EM. PERROT, Président.
A GORIS, Professeur.
R. DELABY, Agrégé.

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE MAURICE DECLUME.

—
1933

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. P. GUÉRIN, Doyen, *,  I.
P. LEBEAU, Assesseur, O. *,  I.
P. DESPORT, Secrétaire, *,  I.

PROFESSEURS

GUÉRIN, *,  I.....	Botanique générale.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O. *,  I.....	Chimie organique.
PERROT, O. *,  I.....	Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, O. *,  I.....	Zoologie.
LEBEAU, O. *,  I.....	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, *,  I.....	Chimie analytique.
GORIS, *,  I.....	Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. *,  I.....	Physique.
DAMIENS, *,  I.....	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. *,  I.....	Chimie biologique.
SOMMELET, *,  I.....	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, *,  I.....	Cryptogamie et Micro- biologie.
FABRE,  I.....	Toxicologie.
LAUNOY, O. *,  I.....	Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : RADAIS, O. *,  I.

Professeurs honoraires : MM. DELÉPINE, O. *,  I., GUERBET, *,  I.
et RADAIS, O. *,  I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, *,  I....	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. *,  I.....	Pharmacodynamie.
DELABY, *,  I.....	Minéralogie.
BACH,  I....	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, *,  I.	MM. MASCRÉ,  I.	MM. BEDEL,  I.
PICON,  I.	FLEURY,  I.	RÉGNIER,  I.
	BACH,  I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL,  I., *agrégé*, chargé des
T. P. de 1^{re} année..... Chimie générale.
FLEURY,  I., et RÉGNIER,  I.,
agrégés, chargés des travaux de Chimie analytique.
SOUÈGES,  I..... Micrographie.
LEROUX,  I..... Physique.
DEVAL, *,  I..... Microbiologie.
DELABY, *,  I., PICON,  I., et
MASCRÉ,  I., *agrégés*, chargés des Travaux généraux de 4^e année.
Bibliothécaire en Chef: M BERNARD,  I.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR EM. PERROT,

OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
ET DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES COLONIALES,
DIRECTEUR DE L'OFFICE NATIONAL DES MATIÈRES PREMIÈRES VÉGÉTALES.

Hommage de ma respectueuse gratitude.

A MONSIEUR LE DOCTEUR PAUL BOURCET,

En témoignage de ma déférente sympathie.

A MA FAMILLE,

Sentiments de très vive affection.

INTRODUCTION.

Divers travaux publiés autrefois à l'étranger ont montré l'intérêt qui s'attache au *Solanum sodomaeum* L. Cette plante a repris un regain d'actualité du fait qu'elle a été signalée comme étant abondante dans l'Afrique du Nord et particulièrement au Maroc.

Ces pages ont paru sous l'impulsion de M. le Professeur Emile PERROT, dont les nombreuses recherches en Matière médicale sont toujours poursuivies avec bonheur, grâce à son constant souci de la documentation. Frappé du fait que le *Solanum sodomaeum* L. jouissait d'un pouvoir aphrogène très marqué au contact de l'eau de mer, propriété qu'utilisent les populations littorales du Nord de l'Afrique, M. le Professeur PERROT nous a conseillé de rechercher la nature du ou des corps qui communiquent ce pouvoir à la plante ; puis, au cours de cette étude, nous avons été entraîné à examiner l'huile des graines, voisine de celle des graines de Tomate qu'on fabrique çà et là, notamment en Italie ; le *Solanum sodomaeum* appartient en effet au groupe botanique des Solanacées à baies.

Il nous est particulièrement agréable de remercier M. le Professeur PERROT, qui a bien voulu nous accueillir dans son Laboratoire, nous conseiller aussi, et finalement accepter la Présidence du Jury de notre Thèse.

L'esprit toujours ouvert et combien éclairé de son savant collaborateur le Docteur Paul BOURCET nous a rendu cette étude très agréable et plus facile, et c'est la raison qui nous fait associer son nom à celui de M. le Professeur PERROT dans les sentiments de très respectueuse gratitude que nous devons à leur grande simplicité et à leur profonde érudition.

Nous assurons M. le Professeur A. GORIS, professeur de Pharmacie galénique et Directeur de la Pharmacie centrale des Hôpitaux et Hospices civils de Paris et M. le Professeur agrégé R. DELABY, chargé de Cours à la Faculté de Pharmacie, de notre vive et sincère gratitude pour la marque d'estime qu'ils nous ont témoignée en acceptant de siéger dans notre Jury.

C'est M. E. MIÈGE, Docteur ès-sciences, Chef du service de la sélection et de l'essai des semences, au Service de l'Agriculture, à Rabat (Maroc), qui s'est donné la peine, à plusieurs reprises, de nous faire récolter et adresser des échantillons de *Solanum sodomaeum* et des quantités importantes de baies.

Nous sommes heureux de lui exprimer ici notre reconnaissance toute particulière.

Nous ne saurions manquer de remercier également M. le Docteur R. WEITZ, assistant de la Chaire de Matière médicale, qui a bien voulu nous aider dans nos recherches bibliographiques, ainsi que tous ceux à qui, tel M. Em. ANDRÉ, Docteur ès-sciences, Pharmacien en Chef de l'Hôpital de la Salpêtrière, et M. R. SOUÈGES, Docteur ès-sciences, Chef de travaux à la Faculté de Pharmacie, nous avons cru devoir nous adresser pour les conseils nécessaires aux débutants dans les études sur la composition des végétaux.

PLAN DE L'OUVRAGE.

	Pages
Introduction	1

PREMIÈRE PARTIE.

Etude botanique.

CHAPITRE PREMIER. — Description de la plante et morphologie externe.....	7
CHAPITRE II. — Morphologie interne.....	12
CHAPITRE III. — Répartition géographique.....	24
CHAPITRE IV. — Propriétés et utilisations.....	27

DEUXIÈME PARTIE.

Saponines et solanine.

CHAPITRE PREMIER. — Caractères des saponines ...	31
CHAPITRE II. — La solanine.....	52

TROISIÈME PARTIE.

Etude chimique du *Solanum sodomæum* L.

CHAPITRE PREMIER. — La solanine du <i>Solanum sodo- mæum</i>	57
CHAPITRE II. — Mesure du pouvoir aphrogène et caractérisation d'une saponine.....	63
CHAPITRE III. — Etude de l'huile de <i>Solanum sodo- mæum</i>	67
Conclusions	83
Index bibliographique	85



FIGURE 1. — Rameau fructifère de *Solanum sodomaeum* L. provenant du Maroc.
(Légèrement réduit).

PREMIÈRE PARTIE.

Etude botanique du *Solanum sodomaeum* L.

CHAPITRE I.

Description de la plante.

SYNONYMES : *Solanum astrophorum* Jan.,
S. Hermannii Dun.,
S. sinuatum Salisb.,
S. undatum Bouton, ex Dun.

PORT. — Les divers auteurs qui ont décrit le *Solanum sodomaeum* L. et parmi lesquels, après LINNÉ, créateur de l'espèce (1), on doit citer en premier lieu DUNAL (2), lui assignent les caractères suivants :

Sous-arbrisseau ou arbrisseau de 0 m. 50 à 2 m. 50, dressé, à tige sous-frutescente plus ou moins étalée, tortueuse, à rameaux intriqués, légèrement brillants, verts ou violacés (toujours d'un vert intense chez les jeunes sujets), armés de nombreux aiguillons robustes, droits et jaunes, renflés à la base (*fig. 1*).

(1) C. LINNÉ. — *Species plantarum*. Holmiae (Stockholm), 1753, I, p. 187-188.

(2) Félix DUNAL. — *Histoire des Solanum et des genres qui ont été confondus avec eux*. Paris, Strasbourg, Montpellier, 1813, p. 212 et pl. 2.

Id. — In : DE CANDOLLE, *Prodromus systematis regni vegetabilis*. Parisiis, XIII, 1^{re} partie, 1852, p. 366.

MORPHOLOGIE EXTERNE. — Les *feuilles* sont pétio-
lées, oblongues, sinuées-pennatifides, parfois bi-pen-
natifides, à lobes anguleux obtus et à sinus arrondis,
à nervures portant sur les deux faces de forts aiguil-
lons (*fig. 2*). La face supérieure est glabrescente, la
face inférieure cendrée et légèrement velue ; sur les
feuilles très jeunes, ces deux faces sont velues-fari-
neuses et présentent une face supérieure très verte
et une face inférieure plus pâle.



FIGURE 2. — Feuille de *Solanum sodomaeum* L.
avec aiguillons sur les deux faces (Grandeur naturelle).

Au centre, un aiguillon (Grossi 6 fois).

Les *fleurs* sont presque aussi grandes que celles de
la Pomme de terre et d'une teinte bleuâtre, ou plu-
tôt violacée, assez analogue.

Calice petit, à cinq lobes obtus lancéolés, munis
d'aiguillons et tomenteux par la présence de poils
étoilés à tête renflée.

Corolle gamopétale rotacée, à cinq lobes minces
et aigus, trois fois plus longue que le calice, d'un
diamètre de 14 à 18 millimètres, pubescente.

Étamines libres, à filet très court, à anthères éoiniventes s'ouvrant par deux pores terminaux.

Ovaire globuleux, biloculaire, contenant de nombreux ovules insérés sur deux placentas assez volumineux.

Ces fleurs sont réunies, par trois à cinq, en petits groupes terminaux ou extra-axillaires, en corymbes ou cymes pauciflores.

Le pédoncule est court, et, comme la tige, la feuille et le calice, porte des aiguillons assez forts.

La *baie* est biloculaire, polysperme, de la grosseur d'une petite noix (environ 25 à 30 millimètres de diamètre), globuleuse, légèrement déprimée au sommet, verdâtre tachée de blanc avant la maturité, puis jaune, devenant ensuite d'un brun sale, ou noirâtre.

La *graine* du *Solanum sodomaeum*, de couleur ocracée, est discoïde, légèrement ponctuée et sillonnée ; elle mesure trois millimètres de longueur ; son embryon est courbe et son albumen jaunâtre, nettement huileux.

VARIÉTÉS. — On distingue dans l'espèce deux variétés principales :

1° var. *mediterraneum* : Rameaux glabres, souvent verts, feuilles glabres à la face supérieure et légèrement velues à la face inférieure. Elle a pour habitat la région méditerranéenne.

2° var. *Hermanni* : Rameaux violacés à poils étoilés. Feuilles plus larges, portant plus ou moins de poils étoilés sur les deux faces. Fleurs fertiles pourvues d'un calice très aigu, campanulé et en forme de coupe à poils étoilés, à cinq lobes parfois très aigus, légèrement écailleux sur le bord ; corolle violacée à cinq lobes largement ovales et cuspidés ; étamines plus courtes que la corolle ; filets à peu près cylin-

driques, longs d'un demi-millimètre ; anthères jaunes, oblongues, acuminées, portant deux pores au sommet, conniventes et longues de cinq millimètres. Ovaire globuleux et glabre ; style cylindrique à peu près droit, épaissi à la base, jaunâtre, parfois enveloppé d'une gomme molle ; stigmate presque hémisphérique ; baie de la taille d'une noix, d'abord panachée de vert et de blanc, finalement jaune.

Cette variété a été signalée par THUNBERG (1) au Cap de Bonne-Espérance ; elle a été introduite en Nouvelle-Hollande (Tasmanie) et à l'île Maurice ; on la retrouve aussi dans le sud de la Sicile.

PLACE DANS LA CLASSIFICATION. — Le genre *Solanum* a donné son nom à la famille des Solanacées dont il est resté l'un des principaux types ; il compte, d'après R. VON WETTSTEIN, comme d'après DUNAL, environ 900 espèces.

L. GUIGNARD (2), suivant à peu près BENTHAM et HOOKER (3), divisait les Solanacées en quatre tribus et rangeait le genre *Solanum* dans la première, celle des Atropées, caractérisée par des étamines égales, un embryon courbe et un fruit bacciforme.

Pour DUNAL (4), comme pour VON WETTSTEIN (5), le genre *Solanum* fait partie des *Solaneae-Solaninae*.

DUNAL distinguait, dans ce genre, deux grandes

(1) C. P. THUNBERG. — *Solana capensis*, iconibus et descriptionibus illustrata. 1817, p. 39-41.

(2) L. GUIGNARD. — Le jardin botanique de la Faculté de Pharmacie de Paris. 3^e édition, 1922, p. 141-142.

(3) G. BENTHAM et J. D. HOOKER. — *Genera plantarum* (3 vol., 1862-1883). *Solanaceae* : II, Londini, 1873-1876, p. 883 et suivantes.

(4) M. F. DUNAL, in Alph. DE CANDOLLE. — *Prodromus...*, 1852, p. 27 à 387.

(5) R. VON WETTSTEIN. — *Solanaceae*, in : ENGLER et PRANTL. *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, IV, 3, b., Leipzig, 1895, p. 19 à 25.

sections : *Pachystemonum* et *Leptostemonum*, chacune subdivisée en des sous-sections et groupes nombreux. Le *S. sodomaeum* était placé par cet auteur dans le dernier des groupes, le groupe *Brachylobus*, à côté de l'Aubergine (*S. Melongena* L.).

La classification d'ENGLER est la classification de DE CANDOLLE remaniée. Les sections du genre *Solanum* sont les suivantes :

- I. — *Pachystemonum* Dun. Environ 400 espèces, la plupart américaines.
- II. — *Lycianthes* (Dun.) Wettst. Environ 80 espèces tropicales.
- III. — *Leptostemonum* Dun. Près de 400 espèces, tropicales ou subtropicales, parmi lesquelles le *S. sodomaeum* et le *S. Melongena* L.
- IV. — *Lycopersicum* Mill.... Environ 10 espèces de l'Amérique du Sud, parmi lesquelles le *S. Lycopersicum* L. dont la plupart des auteurs font le type d'un genre distinct, et le *S. peruvianum* Jacq.
- V. — *Nycterium* Vent..... Environ 14 espèces, originaires d'Asie, d'Afrique et d'Amérique.

On voit donc que le *Solanum sodomaeum* L. est très proche de l'Aubergine, *S. Melongena* Mill., mais un peu plus éloigné de la Tomate, *S. Lycopersicum* L. (= *Lycopersicum esculentum* Mill.).

CHAPITRE II.

Morphologie interne (1).

Tige (Fig. 3 et 4).

La tige est ligneuse, d'un brun rougeâtre après dessiccation, ornée de sillons longitudinaux onduleux et garnie d'aiguillons acérés.

En examinant sa section transversale, on distingue un épiderme à cellules assez irrégulières, recouvertes d'une cuticule épaisse (*fig. 4*), portant des poils glanduleux peu nombreux, à paroi plus ou moins épaissie, à pied monocellulaire ou pluricellulaire unisérié, à tête renflée pluricellulaire.

Les aiguillons sont rigides, très développés et très aigus ; leur longueur atteint ou même dépasse le diamètre du rameau (*fig. 1*).

Ces aiguillons ont une origine corticale sans relation avec le système conducteur libéro-ligneux.

Au-dessous de l'épiderme se trouvent 6 à 10 rangées de cellules aplaties, irrégulières (*a.s.p.*), disposées en files radiales (formations subéro-phellodermiques), puis l'écorce comprend deux zones d'épaisseur sensiblement égale : la première, formée de 5 à 8 assises d'un collenchyme aux angles fortement épaissis

(1) Nous sommes heureux de pouvoir remercier ici Mlle M.-Th. FRANÇOIS, Docteur ès-sciences, Chef de laboratoire à l'Ecole pratique des Hautes Etudes, qui a bien voulu nous guider dans l'interprétation de ces coupes micrographiques.

(*coll.*) ; la seconde (*p.c.*), constituée d'un parenchyme de cellules ovoïdes, à parois fines, cellulósiques (six à neuf rangées).

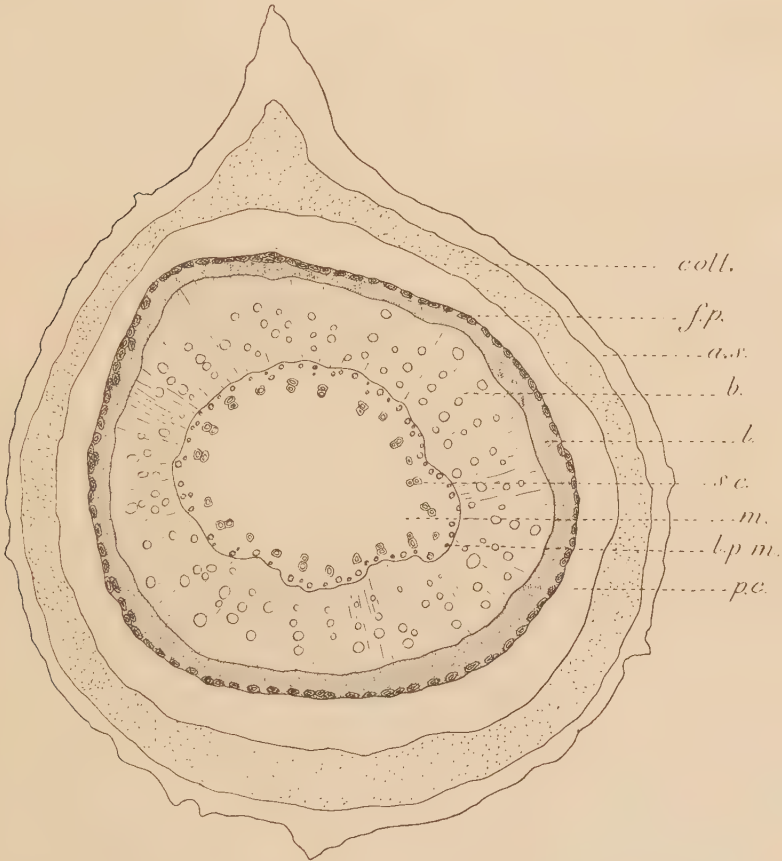


FIGURE 3. — Coupe transversale schématique de la tige de *Solanum sodomaeum* L.

a. s., assise subéreuse ; *coll*, collenchyme ; *p. c.*, parenchyme cortical ; *f. p.*, fibres péri-cycliques ; *l.*, liber ; *b.*, bois ; *m.*, moelle ; *l. p. m.*, liber péri-médullaire.
(Grossissement = 32 diamètres).

Le péricycle est caractérisé par un anneau discontinu de fibres épaisses et aplaties dans le sens tan-

gentiel (*f.p.*), les unes isolées, les autres groupées par deux, trois, ou même davantage, tantôt sur un seul rang, tantôt sur deux rangs.

Le liber (*lib.*, fig. 4) apparaît bien développé et présente de nombreux îlots de tissu criblé nettement différencié.

Le bois (*b.*) est formé d'un anneau ligneux épais, continu, parcouru par de minces rayons médullaires à une seule file de cellules allongées, bien lignifiées, de taille assez uniforme ; les vaisseaux du bois sont arrondis, généralement isolés, disposés en files radiales discontinues, au milieu d'un parenchyme ligneux, régulier, également composé d'éléments alignés en files radiales.

Le tissu criblé périmédullaire (*l. pm.*), bien différencié, montre des îlots arrondis de tissu criblé tranchant nettement sur le tissu environnant.

La moelle (*m.*) est abondante, formée de cellules irrégulièrement polyédriques, à parois fines cellulodiques, parmi lesquelles s'inscrivent quelques cellules scléreuses (*sc.*), les unes isolées, les autres par groupes de deux à cinq éléments.

Oxalate de calcium. — L'examen des coupes, à l'aide du microscope polarisant, révèle, dans le parenchyme cortical et surtout dans la moelle, l'existence de cellules à sable oxalifère (*ox.*), si communes dans divers organes chez les Solanacées.

En outre, dans l'assise subéro-phellodermique, la région libérienne et la moelle, on rencontre quelques cellules renfermant des cristaux petits et peu nombreux d'oxalate de calcium (*fig. 4*).

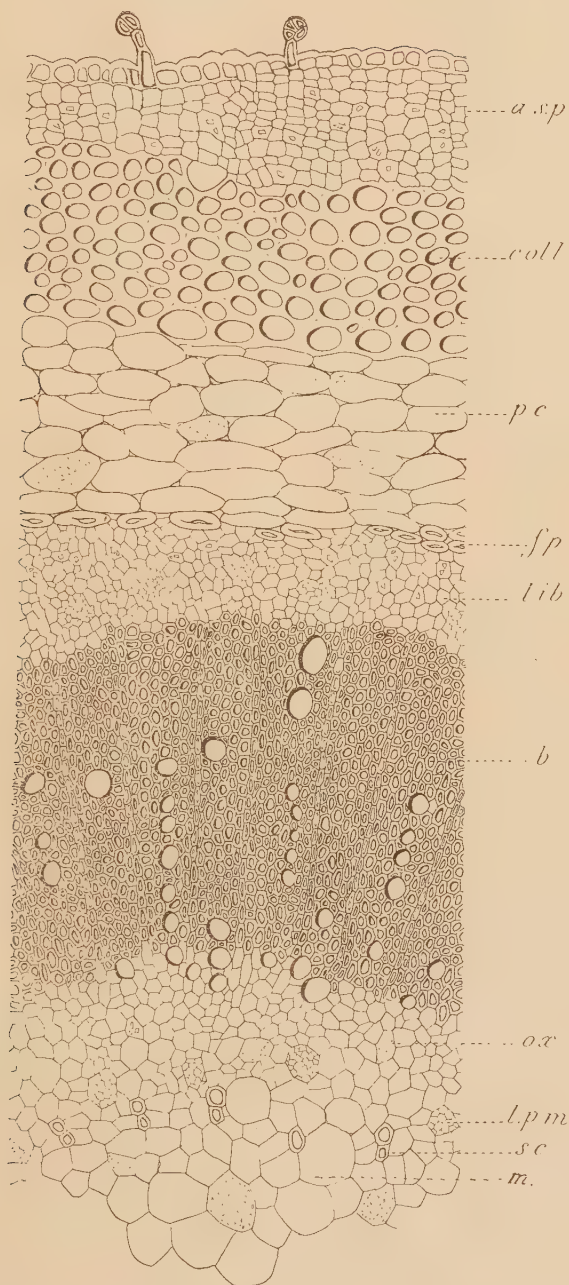


FIGURE 4. — Section transversale dans la tige du *Solanum sodomaeum* L.

a. s. p., assise subéro-phellodermique ; *coll.*, collenchyme ; *p. c.*, parenchyme cortical ; *f. p.*, fibres péricycliques ; *lib.*, tissu criblé ; *b.*, bois ; *ox.*, cellules garnies d'oxalate ou sable ; *l. p. m.*, tissu criblé p^érimédullaire ; *s. c.*, cellules scléreuses ; *m.*, moelle.

(Grossissement = 140 diamètres).

Feuille (Fig. 5).

A. — NERVURE MÉDIANE. — La nervure médiane de la feuille du *Solanum sodomaeum* L. est très fortement convexe sur les deux faces.

Epiderme à cellules cubiques assez régulières, portant une cuticule fortement épaissie, et garni de poils tecteurs et de poils sécréteurs, ainsi que de très nombreux aiguillons (*voir fig. 1 et 2*).

Les parties saillantes périphériques, à la face supérieure comme à la face inférieure, sont occupées par quatre à six rangées de cellules collenchymateuses.

À la région de jonction du limbe et de la nervure, on distingue vers la face supérieure un gros bourrelet de cellules palissadiques (deux à trois rangées), qui se prolonge jusqu'à la moitié de la hauteur du renflement supérieur.

Parenchyme fondamental formé de cellules à contour arrondi, de dimensions assez régulières.

Dans certaines coupes pratiquées dans des plans successifs au voisinage de la naissance d'un aiguillon, on remarque, dans la région superficielle et dans le parenchyme, une lacune paraissant en relation avec la base de l'aiguillon.

Le centre de la nervure est occupé par l'arc libéro-ligneux, largement ouvert. Les vaisseaux du bois y sont disposés en files radiales irrégulières, séparées par des rayons médullaires cellulosiques, constitués d'une ou deux rangées de cellules.

Le tissu criblé est presque identiquement disposé sur les deux faces, en îlots très nets et bien différenciés (*fig. 5*).

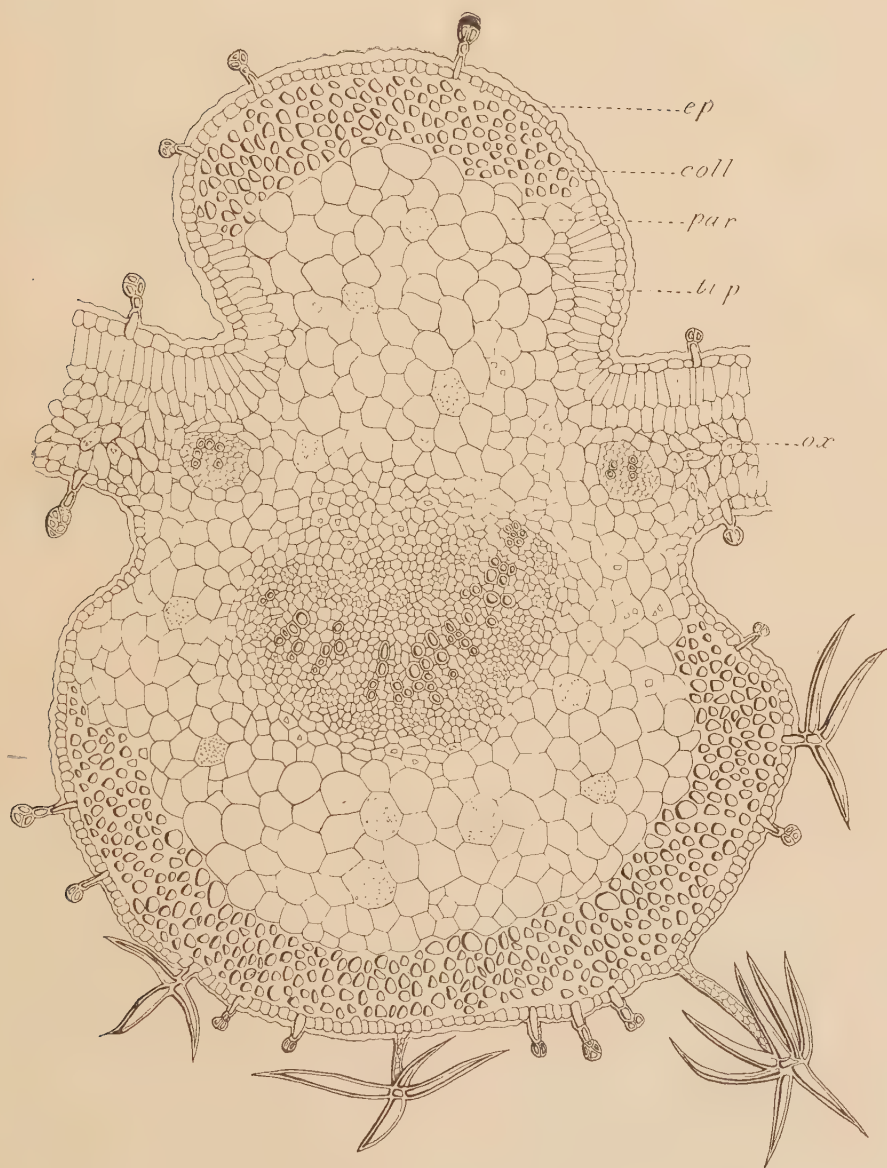


FIGURE 5. — Section transversale dans la nervure médiane de la feuille du *Solanum sodomaeum* L., vers le tiers inférieur.

ep, épiderme ; *coll*, collenchyme ; *par.*, parenchyme fondamental ;
ti. p., tissu palissadique ; *ox.*, cellules à oxalate de calcium,
 (Grossissement = 90 diamètres).

Il est très rare d'observer dans cette feuille des fibres péricycliques.

On rencontre des cellules à sable oxalifère dans tous les parenchymes ; en outre, le parenchyme fondamental renferme des cellules garnies de quelques petits cristaux isolés d'oxalate de calcium.

B. — LIMBE. — L'épiderme du limbe est formé de cellules régulières, recouvertes par une cuticule très épaisse ; il porte des poils tecteurs et des poils sécréteurs nombreux (*fig. 5, 6 et 7*).

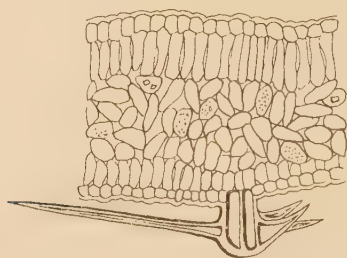


FIGURE 6. — Section transversale
dans le limbe de la feuille de *Solanum sodomaeum* L.

(Grossissement = 140 diamètres).

Le parenchyme palissadique comprend généralement une seule rangée de cellules, parfois deux assises au voisinage des nervures.

A la face supérieure, grandes cellules chlorophylliennes régulières très allongées, constituant sensiblement un quart de l'épaisseur totale de la feuille (*fig. 6*).

A la face inférieure, les cellules chlorophylliennes sont moins hautes et moins régulières, quelquefois séparées par des méats importants.

Au centre, mésophylle lacuneux, constitué par trois à quatre rangées de cellules irrégulièrement ovoïdes,

parmi lesquelles on distingue par places des faisceaux libéro-ligneux plus ou moins réduits.

Oxalate de calcium. — L'oxalate se présente parfois dans le limbe en petits cristaux isolés, et, plus souvent, sous forme de sable (fig. 5 et 6).



FIGURE 7. — Poils de la feuille du *Solanum sodomaeum* L.

A, poils glanduleux à tête pluricellulaire ; B, poil tecteur non ramifié, à base pluricellulaire ; C, poils étoilés à pied tantôt monocellulaire, tantôt pluricellulaire uni ou plurisérié.

(Grossissement = 140 diamètres).

Il est à remarquer que cette structure de la feuille, ainsi que la répartition des éléments oxalifères, rappellent assez bien ce que l'on a coutume d'observer dans la feuille de *Jusquiam*e officinale (1).

(1) C. N. PELTRISOT. — Feuilles de Belladone, *Datura* et *Jusquiam*e ; caractères de diagnose microscopique. *Bull. Sc. pharmacol.*, oct. 1907, **14**, p. 569-575 et pl. X.

Poils sécréteurs. — Les poils sécréteurs sont de différents types : les uns à pied monocellulaire et tête pluricellulaire (fig. 5), les autres à pied pluricellulaire unisériel et à tête pluricellulaire (fig. 7, A).

Ces poils sont analogues à certains de ceux décrits par M. PELTRISOT sur la feuille de Belladone (1) et par M. R. WEITZ sur les feuilles des *Lycium vulgare* Dun., *L. barbarum* L. et *L. chinense* Mill. (2).

Poils tecteurs. — Les poils tecteurs sont généralement ramifiés, de forme astéroïde et de grandes dimensions : à côté de quelques poils non ramifiés (fig. 7, B), on trouve de nombreux poils étoilés, comptant le plus souvent, outre le pied, sept ou huit branches aigües, monocellulaires (fig. 7, C). Leur pied peut être mono- ou pluricellulaire, mono- ou plurisériel.

Aiguillon (Fig. 8).

Comme nous l'avons indiqué, les aiguillons sont très acérés et souvent de très grande dimension (jusqu'à 6

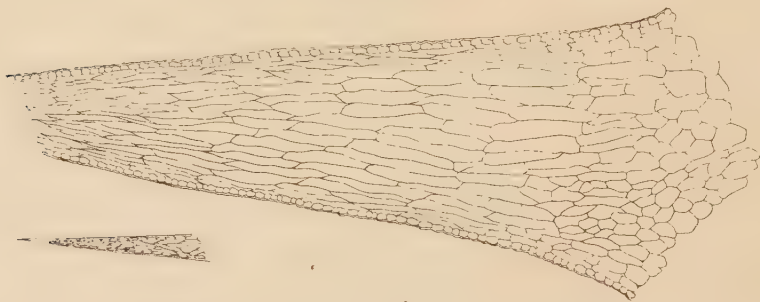


FIGURE 8. — Aiguillon de la nervure de la feuille de *Solanum sodomaeum* L.

(Grossissement = 48).

(1) C. N. PELTRISOT. — *Loc. cit.* pl. IX.

(2) R. WEITZ. — Les *Lycium* européens et exotiques. *Thèse Doct. Méd.*, Paris, 1922, et : *Travaux du Laboratoire de Matière médicale de la Faculté de Pharmacie de Paris*, 1922, 14, 2^e partie, p. 95, fig. A, C, E, F, H.

ou 8 millimètres). Au point de vue micrographique, ils se montrent constitués par un cône de cellules épidermiques, entourant un massif homogène d'éléments allongés dans le même sens que l'aiguillon lui-même, à parois un peu onduleuses et légèrement épaissies.

Graine (Fig. 9, 10 et 11).

Comme la grande majorité des graines de Solanacées, celle du *Solanum sodomaeum* L. possède des téguments coriaces, dont le développement a été minutieusement étudié par M. R. SOUÈGES (1), et plus tard, par M. ZÉVACO (2).

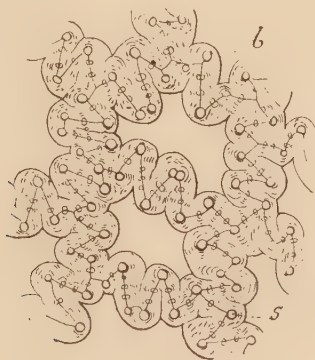


FIGURE 9. — Graine du *Solanum sodomaeum* L.
Cellules de l'assise externe du tégument séminal, vues de face.

En s, aspect à leur sommet ; en b, aspect à leur base.

(Grossissement = 200).

(D'après R. SOUÈGES)

(1) R. SOUÈGES. — Développement et structure du tégument séminal chez les Solanacées. *Thèse Doct. Sc. naturelles*, Paris, 1907, p. 30, 72, etc., fig. 17, 112 et 114.

(2) Raoul ZÉVACO. — Contribution à l'étude du tégument séminal des Solanées. *Thèse Doct. Univ. (Pharm.)*, Alger 1921, p. 29 à 31 et fig. 13-14.

Ces téguments ne portent pas de poils externes et renferment peu d'oxalate de calcium.

Vues de face, les cellules épidermiques du tégument séminal se montrent très sinueuses, en raison du mode d'épaississement qu'elles subissent à partir du moment de la fécondation (*fig. 9*).



FIGURE 10. — Coupe tangentielle dans l'assise digestive du tégument séminal de *Solanum sodomaeum* L.

(Grossissement = 300)

(D'après R. SOUÈGES).

Lorsqu'on examine au contraire le tégument en section transversale, on voit que les bandes d'épaississement qui ornent la partie supérieure des parois latérales des cellules de l'assise externe sont minces, lignifiées vers le bas, cellulósiques vers le haut, où elles se résolvent en mucilage contre la paroi supérieure. Les cellules sont hautes et leur partie inférieure fortement sclérifiée.

Au-dessous de cette assise externe, on observe la couche membraniforme (*c. m.*), puis l'assise interne ou assise digestive (*a. i.*, *fig. 11*), à cellules de dimensions variables, épaissies, pourvues d'un lumen réduit, mais peu déformé, qui donne, en coupe tangentielle, l'aspect représenté par la *fig. 10*.

A l'intérieur de ce tégument se trouve l'albumen de

la graine, formé de grandes cellules arrondies (*al.*, *fig. 11*). L'embryon est nettement recourbé.

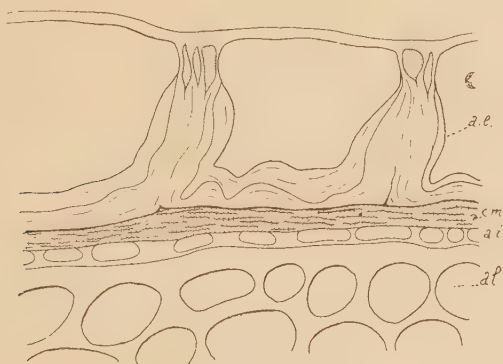


FIGURE 11. — Coupe transversale
du tégument séminal du *Solanum sodomaeum* L.
a. e., assise externe ; *c. m.*, couche membraniforme ;
a. i., assise interne (digestive) ; *al.*, albumen.
(Grossissement = 200). (D'après R. SOUÈGES).

Ces caractères, fixes pour une espèce déterminée, sont assez variables d'une espèce à l'autre dans le genre *Solanum* et leur étude comparative apporte un appoint à la taxinomie des espèces, principalement basée sur les caractères fournis par la morphologie externe.

CHAPITRE III.

Répartition géographique.

Le *Solanum sodomaeum* L. est assez commun dans toute la partie occidentale du bassin méditerranéen : Italie (surtout dans le Sud, en Calabre), Sicile, Sardaigne, Corse, Espagne, Afrique du Nord (Maroc, Algérie, Tunisie).

On ne le rencontre pas dans la France continentale. En Corse, GRENIER et GODRON (1) ne l'indiquent qu'aux environs de Bastia, où il fleurit de mai à août. De même, l'abbé COSTE (2) l'y signale « ça et là, dans les décombres et les cultures ». Il a été introduit jadis à Montpellier et cultivé au Jardin botanique de cette ville (DUNAL) (3), et même à Paris au Jardin des Plantes.

Comme il est beaucoup plus répandu en Italie, Sardaigne et Sicile, ce sont surtout, ainsi que nous le verrons, des chimistes des Universités de Cagliari et de Messine qui l'ont étudié, de 1875 à 1914.

Plus à l'Est, on le trouve encore en Dalmatie (COSTE) et en quelques points de l'Asie, mais, comme

(1) GRENIER et GODRON. — Flore de France. Paris, II, 1852, p. 544.

(2) H. COSTE. — Flore descriptive et illustrée de la France, de la Corse et des contrées limitrophes. Paris, II, 1903, p. 613.

(3) M. F. DUNAL. — Histoire des *Solanum*, etc. Paris, 1813, p. 213.

il n'a plus été rencontré en Judée (près de Sodome) et en tout cas ne paraît pas originaire de cette région, DUNAL, le savant monographe des Solanacées, au début du XIX^e siècle, remplaça le nom spécifique de *S. sodomaeum* L. par celui de *S. Hermannii* Dun., en l'honneur du professeur de Leyde Paul HERMANN (1640-1695) qui a indiqué avec détails la présence et l'utilisation de la plante dans l'Afrique australe (1).

LINNÉ assigne au *Solanum sodomaeum* l'Afrique pour habitat (2).

Le voyageur THUNBERG le signala en Afrique du Sud « autour de la ville du Cap, sur les collines et ailleurs » (3).

Dans le *Prodromus* de A. DE CANDOLLE, DUNAL dit que cette plante pousse en Andalousie, Portugal, Sardaigne, Sicile, à Majorque, dans l'Afrique du Nord et du Sud, etc. (4).

G. G. WALPERS (5) la croit originaire des régions méditerranéennes de l'Europe et de l'Afrique, d'où elle aurait été introduite dans les autres pays où elle a été rencontrée, par exemple à l'île Maurice, au Brésil et même en Tasmanie.

BATTANDIER et TRABUT, dans leur *Flore de l'Algérie* (6), la signalent dans la province de Constantine, et aussi « souvent échappée des jardins, près d'Alger, ainsi que beaucoup d'autres *Solanum* ».

(1) P. HERMANN. — *Horti academici Lugduno Batavi Catalogus*. Leyde, 1687, p. 573-575.

(2) C. LINNÉ. — *Species plantarum*. 1^{re} édition, Holmiæ (Stockolm), 1753, I, p. 187-188.

(3) C. P. THUNBERG. — *Solana capensia, iconibus et descriptionibus illustrata*, 1817, p. 39-41.

(4) M. F. DUNAL. — In : A. DE CANDOLLE, *Prodromus systematis regni vegetabilis*. Parisiis, XIII, 1^{re} partie, 1852, p. 366.

(5) G. G. WALPERS. — *Repertorium botanices systematicae*. Lipsiae, III, 1844-1845, p. 82-83.

(6) J. A. BATTANDIER et L. TRABUT. — *Flore de l'Algérie, Dicotylédones*. Alger et Paris, I, 1888-1890, p. 620.

Dans le Rapport de mission écrit en 1921, après un de ses voyages au Maroc, M. le Professeur Em. PERROT signale dans la région littorale le *Solanum sodomaeum* L. (1).

C'est d'ailleurs du Maroc que nous avons pu recevoir, grâce à l'obligeance de M. E. MIÈGE, docteur ès-sciences, chef du service de l'Agriculture et de la Station d'essais de Rabat, des échantillons de la plante et une provision assez abondante de fruits frais.

Enfin, le *Solanum sodomaeum* L. est assez répandu à l'état spontané en Tunisie, particulièrement dans la région côtière. Par exemple, le petit îlot de Tabarka en est presque entièrement couvert et l'on en trouve des gîtes nombreux dans la région littorale, vers Bizerte. Il en existe aussi autour de Tunis, mais à mesure que la culture progresse, la plante disparaît. On en retrouve sur toute la côte orientale de la Régence, particulièrement dans la région d'Hammamet et Nabeul. Elle est plus rare dans le Sud tunisien, mais il y en aurait beaucoup (?) en Tripolitaine, dans le Djebel Nefençà (2).

(1) Em. PERROT et Louis GENTIL. — Sur les productions végétales du Maroc. Rapport de mission. Notice n° 10 de l'*Office national des Matières premières végétales*, Paris, 1921, p. 163.

(2) Renseignements aimablement communiqués par M. Jules BOUQUET, docteur en pharmacie, pharmacien en chef de l'Hôpital civil français, à Tunis, que nous tenons à remercier de son empressement.

CHAPITRE IV.

Propriétés et utilisations de la plante.

Les propriétés les plus anciennement attribuées au *Solanum sodomaeum* L. ont trait à sa toxicité et à ses applications thérapeutiques.

Les baies sont depuis longtemps considérées comme toxiques. Quelques anciens botanistes, comme LORENZ HEISTER (1683-1758) et P. R. FABRICIUS (1714-1774), cités par WILLDENOW (1), donnaient à la plante le nom de *Solanastrum*. DRAGENDORFF (2) admet qu'elle correspond peut-être au *Strychnos maniacos* de DIOSCORIDE.

Dans le Sud de l'Italie, elle porte le nom de *Pomme de Sodome*, « *Pomo di Sodoma* » (3) qu'elle partage d'ailleurs avec plusieurs autres végétaux, à Messine celui de « *tossicheddu* » (4) et en Sardaigne celui de « *Tummata areste spinosa* » (3).

Chez les Hottentots, on considérait, sans doute à cause de leur saveur amère, que les racines étaient « âcres » et que leur décocté possédait des vertus diurétiques, aussi était-il employé contre l'hydropisie ; ces propriétés ont été vérifiées dès le XVII^e siècle par

(1) WILLDENOW. — *Species plantarum*. Berolini, I, 2^e partie, 1797, p. 1044.

(2) G. DRAGENDORFF. — *Die Heilpflanzen*. Stuttgart, 1898, p. 592.

(3) G. ODDO et Am. COLOMBANO. — Sulla solanina estratta dal *Solanum sodomaeum* Linn. *Gazz. chim. ital.*, 1905, **35**, I, p. 29.

(4) G. ROMÉO. — Sulla formula greggia e sulle proprietà della solanina. *Gazz. chim. ital.*, 1905, **35**, II, p. 582.

HERMANN (1), qui déclare avoir obtenu de cette décoction toujours un grand succès.

Le fruit passe également pour toxique, bien que DUNAL affirme (2) que les baies des *Solanum* sont en général beaucoup moins vénéneuses qu'on le prétend habituellement, et relativement peu dangereuses en raison même de leur saveur désagréable qui les ferait rejeter.

Cependant, l'ingestion de la pulpe du fruit de *S. sodomaeum* L. provoque d'abord la céphalée, puis l'étourdissement, la torpeur, des douleurs, la fureur et enfin la mort (HERMANN).

A doses modérées, ce fruit a, paraît-il, été utilisé comme émétique.

PLANCHON, dans l'*Encyclopédie des Sciences médicales* (3), rapporte qu'à Maurice « les créoles emploient le suc âcre des fruits contre les dartres, qu'ils frottent jusqu'au vif ».

De même, en Tunisie, les indigènes reconnaissent à ces baies quelques propriétés thérapeutiques et désignent la plante sous le nom spécifique de *zembraà* et, éventuellement, sous les dénominations suivantes :

Teffah el ghoula (pommes de l'ogresse),

Hadam eddib (œufs de loup),

Hadam el ghoula (œufs de la sorcière) (4).

(1) P. HERMANN. — Horti academici Lugduno-batavi Catalogus. Leyde, 1687, p. 573-574.

(2) DUNAL. — Histoire des *Solanum*, etc., 1813, p. 20.

(3) G. PLANCHON. — In : A. DECHAMBRE. Dictionnaire encyclopédique des Sciences médicales (100 vol., Paris, 1869-1889), **61**, 1875, p. 463.

(4) A noter que ces trois expressions s'appliquent à d'autres plantes toxiques, à la Mandragore, par exemple. Il semblerait par là qu'elles soient destinées à inspirer de la circonspection, en empêchant les indigènes de manger les fruits désignés sous ces dénominations.

Après écrasement des fruits mûrs et élimination des graines, la pulpe est utilisée contre l'eczéma et autres affections cutanées ; on applique cette pulpe juteuse sur les lésions ; il se produit de l'enflure, puis la peau se desquame et finalement l'épiderme repousse, sans trace des lésions antérieures. De là, quelquefois le nom de *hazès* que l'on donne encore à la plante, *hazès* étant le mot qui désigne l'eczéma (1).

D'après notre confrère, M. J. BOUQUET, le liquide obtenu par la macération des fruits mûrs dans l'huile d'olive, exposé au soleil pendant trois mois, ainsi que le macéré des feuilles dépourvues de leur nervure (à cause des aiguillons sans doute), seraient excellents, employés en instillations dans le conduit auditif externe, pour combattre les maux d'oreilles, de même qu'en compresses abdominales pour vaincre les coliques et surtout pour calmer les règles douloureuses.

Au point de vue des principes chimiques que l'on peut extraire du *Solanum sodomaeum* L., MISSAGHI, professeur à l'Université de Cagliari, signala, en 1875, que les baies pouvaient, en vue des recherches scientifiques, fournir la solanine plus facilement et avec un meilleur rendement que la Pomme de terre et les quelques espèces auxquelles on s'était adressé jusque là (2). Il pensait, d'ailleurs, que cette substance se trouvait dans la plante à l'état de sels organiques facilement cristallisables et s'évertua, pendant de longues années, à retirer de la plante de nombreux échantillons de solanine plus ou moins impure.

(1) Nous devons ces communications à M. J. BOUQUET, pharmacien des Hôpitaux de Tunis, que nous sommes heureux de remercier à nouveau de sa grande complaisance.

(2) G. MISSAGHI. — Utile disposizione di un filtro per la separazione di sostanze cristalline imprigionate in grande quantità di materia estrattiva. *Gazz. chim. ital.*, 1875, **5**, p. 416-417.

Ensuite, on ne trouve plus guère mention du *S. sodomaeum* L. pendant trente ans, sauf dans une brève note de WAAGE (1), qui le signale comme plante à saponine, ainsi qu'une demi-douzaine d'autres Solanacées.

Puis, de 1904 à 1914, ODDO, qui avait succédé à MISSAGHI comme professeur de chimie à l'Université de Cagliari, entreprit avec son assistant, Amedeo COLOMBANO, une série d'études sur la solanine et la solanidine, tandis qu'à Messine, ROMÉO et SOLDAINI effectuaient aussi quelques travaux sur la chimie du *Solanum sodomaeum* L. Nommé à l'Université de Pavie, ODDO continua ses travaux avec Marcello CESARIS et d'autres élèves (*voir plus loin*, 3^e partie).

En 1921, M. le Professeur Em. PERROT signala l'emploi, au Maroc, (2) de plusieurs plantes à saponine pour laver le linge, même en se servant d'eau de mer ; il reconnut plus tard parmi elles le *Solanum sodomaeum* L. D'ailleurs, dès 1864, MILNE-EDWARDS (3) avait indiqué, dans le même but, l'emploi au Pérou, des baies du *Solanum saponaceum* Dun. et WAAGE (4), en 1892, dit qu'on utilise à la Jamaïque pour le nettoyage, la tige d'une autre Solanacée, l'*Acnistus arborescens* Schlecht., comme succédané de la racine de Saponaire.

Cependant, d'après M. J. BOUQUET, il semble qu'en Tunisie, où la plante est particulièrement abondante, surtout vers le littoral, cet usage du *Solanum sodomaeum* L. soit inconnu.

(1) Th. WAAGE. — Ueber das Vorkommen saponinartiger Stoffe im Pflanzenreiche. *Pharm. Centralh.*, 1892, **33**, p. 712.

(2) Em. PERROT et L. GENTIL. — *Loc. cit.*, 1921, p. 163.

(3) Alphonse MILNE-EDWARDS. — De la famille des Solanacées. *Thèse Agrég.*, Paris, 1864, p. 113.

(4) Th. WAAGE. — *Loc. cit.*

DEUXIÈME PARTIE.

Saponines et solanine.

CHAPITRE PREMIER.

Caractères des saponines.

Etat actuel de la question.

Au cours de ce travail où nous apparaît si souvent le mot *saponine*, nous avons voulu nous rendre compte de sa signification, et tout de suite, en présence de la masse de travaux publiés à ce sujet, pensé qu'au lieu d'en augmenter le nombre d'une nouvelle unité dont l'intérêt serait médiocre, en raison de notre inexpérience, il serait sans doute plus intéressant de les réunir et de les résumer sous la forme d'un ensemble qui puisse donner une idée de l'état actuel de la question.

La tâche nous a été grandement facilitée par l'article **Saponine** de l'excellent *Lehrbuch der Physiopharmakologie* du Professeur R. WASICKY (1932) et par celui de L. KOFER, paru sur le même sujet, dans

le *Handbuch der Pflanzenanalyse*, de G. KLEIN (1932), auxquels nous nous sommes permis de faire de larges emprunts.

Définition.

On désigne sous le nom de *saponines* (ou *saponosides*, selon la nouvelle nomenclature internationale), un groupe de substances végétales encore trop mal connues à l'heure actuelle pour qu'on en puisse donner une définition correcte. Cependant, ces substances, qui sont des glucosides, possèdent une série de propriétés communes qui, faute de mieux, permettent de les caractériser.

Propriétés générales.

Les saponines donnent des solutions aqueuses, qui, par agitation, produisent une mousse abondante et durable comme le feraient des solutions de savon ; c'est de cette propriété que la Saponaire officinale et les saponines elles-mêmes tirent leur nom. En outre, les saponines jouissent de la propriété de détruire les globules rouges du sang, de provoquer leur hémolyse, phénomène que le cholestérol, en se combinant avec elles, peut leur empêcher de produire. On ne connaît, à ce jour, que deux saponines qui ne soient pas hémolytiques : la *solanine*, qui est en réalité une saponine alcaloïdique, et la saponine de la Luzerne, ou *alfalfasaponine*, dont on n'est pas certain qu'elle soit une saponine. Toutes les saponines ne se combinent pas nécessairement aux stérols, mais quand il y a combinaison, le pouvoir hémolytique des saponines disparaît.

Classification des saponines.

ROBERT, auquel la question des saponines doit tant, a divisé les saponines en *saponines acides* et *saponines neutres*, en se basant sur ce fait que, lorsqu'on ajoute une solution d'acétate neutre de plomb à un extrait aqueux végétal contenant des saponines, il en est qui précipitent, alors que d'autres restent en solution, et peuvent à leur tour être précipitées du filtrat de la précédente opération, quand on ajoute à ce filtrat du sous-acétate de plomb.

Cet auteur a désigné sous le nom de saponines acides ou *acides saponiniques*, les saponines qui précipitent par l'acétate neutre de plomb, et sous celui de saponines neutres, celles qui précipitent par le sous-acétate de plomb.

D'après SIEBURG (1), on ne devrait désigner sous le nom d'acides saponiniques que les saponines qui sont solubles dans l'eau sous forme de combinaisons alcalines, et qui reprécipitent de ces solutions par addition d'acide minéral. Cette manière de voir a amené ROBERT à créer un troisième groupe de saponines et à diviser l'ensemble de ces substances en : saponines neutres, saponines acides et acides saponiniques.

A propos des diverses classifications des saponines, nous ne voudrions pas omettre de parler de celle qu'a proposé en 1910 G. MASSON (2), Pharmacien à

(1) SIEBURG. — Isolierung, Nachweis und Abbaustudien auf dem Gebiete der Saponine, in : E. ABDERHALDEN : Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, I, 10^e partie, 1923, p. 545-584.

(2) G. MASSON. — Recherches sur quelques plantes à saponine, *Thèse Doct. Pharm.*, Paris, 1910.

Epernay, un de nos prédécesseurs au Laboratoire de Matière médicale.

Dans les plantes à saponine, il existe, pour cet auteur, deux classes de corps confondus sous le nom de saponines : les *saponines vraies* et les *saponoïdes*, auxquels il attribue les propriétés suivantes : les saponines vraies sont insolubles dans l'eau et incolores, insolubles dans l'alcool absolu, l'éther acétique, tandis que les saponoïdes sont insolubles dans l'eau, colorés, solubles dans l'alcool absolu, l'éther acétique et parfois même dans l'éther.

Les saponoïdes ne sont solubles dans l'eau que sous forme de combinaisons alcalines ; si on dialyse ces solutions, elles perdent peu à peu de l'alcali et le saponoïde précipite insoluble.

Les saponines et les saponoïdes, après purification, ne sont plus susceptibles de dialyser.

Le tanin, sans action sur les saponines, précipite au contraire les saponoïdes sous forme de combinaisons insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool.

Beaucoup de plantes, dont les extraits sont émulsifs et aphrogènes, contiennent des saponoïdes sans trace de saponine, et, quand une plante contient une saponine vraie, celle-ci est toujours accompagnée d'un saponoïde : dès lors, les saponoïdes correspondraient aux saponines acides, et les saponines vraies aux saponines neutres ou sapotoxines des anciens auteurs.

Pour MASSON, le nombre des saponines vraies serait beaucoup plus restreint qu'on ne le pensait avant lui : on peut les considérer comme les éthers d'un acide commun, l'acide sapogénique, et d'hydrates de carbones, de nature probablement différente.

Depuis bientôt un quart de siècle que MASSON a

exposé ces résultats, rien n'est venu les infirmer ; au contraire, un certain nombre de publications sont venues, depuis, les confirmer ou les amplifier, et si elles n'apportent pas de preuves absolues, elles étayent, du moins, une hypothèse qui a le mérite d'éclairer et de simplifier une question jusqu'alors très compliquée.

Mais, quoi qu'il en soit, on ne saurait arriver à classer les saponines d'une manière rationnelle tant qu'on ne connaîtra pas leur constitution et qu'on en sera réduit à se baser sur leur solubilité ou sur la façon dont elles se comportent en présence des acides ou des bases.

Toutefois, il semble opportun, du moins provisoirement et au point de vue pratique, d'établir une différence entre les saponines neutres et acides, de considérer les acides saponiniques comme étant des saponines acides, et de dire : les saponines neutres sont celles qui sont facilement solubles dans l'eau pure ou acidulée, les saponines acides et les acides saponiniques y étant insolubles ou difficilement solubles, mais se dissolvant dans les alcalis dilués, d'où les acides les reprécipitent. Ce qui revient, en somme, à la classification initiale de ROBERT, l'expérience ayant démontré que la majeure partie des saponines dites acides précipitent par l'acétate de plomb, et qu'en général les saponines dites neutres, ne précipitent que par le sous-acétate de plomb, bien qu'on ait signalé pas mal d'exceptions à cette règle : la *yégosaponine*, du *Styrax japonica*, est bien un acide saponinique, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis, et pourtant, elle ne précipite pas par l'acétate de plomb ; de même, la saponine du *Sapindus Mukorossi*, bien que de nature acide également, ne précipite pas non plus par l'acétate de plomb,

En outre, il faut tenir compte que, quand elles sont impures, certaines saponines précipitent par l'acétate de plomb, et ne le font plus à l'état de pureté. VAN DER HAAR (1) a, le premier, signalé le fait à propos de la saponine du *Polyscias nodosa*, de sorte que, si l'on veut distinguer entre des saponines acides et des saponines neutres, il faut tenir compte, non seulement de l'action qu'exercent sur elles les sels de plomb, mais encore de leurs autres propriétés.

Enfin, une dernière classification des saponines a été proposée en 1927 par KOFLER et LÁZÁR.

Ces auteurs (2) rangent les saponines en deux types différents : Sous le type I, ils réunissent les saponines dont le pouvoir hémolytique est minimum pour un pH de 8,7 à 9,6 et augmente souvent du double, quand la réaction du milieu se modifie, soit dans le sens acide, soit dans le sens alcalin ; le type II contenant des saponines dont le pouvoir hémolytique, faible pour un pH = 10,3 donc alcalin, croît à mesure qu'on retourne vers l'acidité, pour devenir 100 fois plus grand pour un pH = 5,6. Au premier type appartiennent les saponines des Saponaires blanche et rouge, la saponine du Quillaya, la digitonine, la cyclamine, l'acide primulique, la saponine du Marron d'Inde, alors que dans le type II, se rangent les saponines du Savonnier, du Polygala, de l'Herniaire, de l'Epinard, de la Betterave fourragère, ainsi que l'hédérine.

(1) A. W. VAN DER HAAR. — Untersuchungen in der Familie der Araliaceae, speziell über die Glukoside und Oxydasen. *Thèse*, Berne, 1913.

(2) L. KOFLER et Z. LÁZÁR. — Ueber den Einfluss der Wasserstoffionen Konzentration auf die Saponin-Hämolyse. *Archiv der Pharm.*, 1927, **265**, p. 610-623.

Répartition des saponines dans le monde végétal.

Il y a, de par le monde végétal, un grand nombre de plantes à saponine, et on a même admis que la saponine était caractéristique de certaines familles : Caryophyllacées, Sapindacées, Chénopodiacées, où on la rencontre si généralement, alors que d'autres familles en semblent complètement dépourvues. Mais il faut dire que la saponine ne présente pas, dans les familles dites à saponine, une diffusion telle que celle qu'on admet, par exemple, pour le tanin chez les Rosacées, ou pour l'inuline chez les Composées ; chez les Caryophyllacées, il existe à la fois des genres à saponine et des genres qui en sont dépourvus. D'ailleurs, dans une même plante, la saponine peut se trouver partout, ou se localiser dans quelques organes seulement.

On a également prétendu que la saponine se forme dans les feuilles pour émigrer de là dans d'autres organes : il ne semble pas que ce soit là la vérité ; outre que les parois cellulaires ne laissent pas facilement dialyser la saponine, on sait que chez certains *Gypsophila*, les racines sont très riches en saponine, alors qu'il n'y en a pas trace dans les feuilles. Les diverses parties d'une plante peuvent même contenir des saponines différentes : ainsi, la saponine extraite des feuilles du *Guaiaacum officinale* L. manifeste un très grand pouvoir hémolytique, tandis que celle provenant des écorces de la même plante ne l'accuse que très faiblement. Il est assez rare que le bois contienne des saponines.

ROSENTHALER a démontré la fausseté de l'opinion qui voulait qu'on ne puisse trouver côte à côte des saponines et certaines autres substances : glucosides

cyanogénétiques et saponines, ou huiles essentielles et saponines, par exemple, en établissant dans les clous de Girofle la présence simultanée d'une huile essentielle et d'une sapogénine, la *caryophylline*.

Quant à la teneur des végétaux en saponine, elle peut varier depuis des traces, dans certaines espèces, jusqu'à 38 p. 100, par exemple, dans les fruits du *Sapindus utilis*.

Préparation et purification des saponines.

Quand il s'agit de préparer les saponines à l'état de pureté, on se heurte aux plus grandes difficultés, car ces substances retiennent avec opiniâtreté des impuretés tant organiques que minérales dont on n'arrive à les débarrasser qu'avec beaucoup de peine, de temps et au prix de pertes importantes. En outre, les saponines sont souvent des composés fragiles, qui se modifient facilement, cédant leurs sucres glucosidiques, se saponifiant quand elles ont des groupes éther dans leur molécule, ou bien, laissant s'ouvrir des noyaux lactoniques, qui par relactonisation peuvent donner de nouveaux isomères. Ces seuls faits permettent de juger à quelles difficultés on se trouve aux prises, quand on veut obtenir une saponine pure, définie, unique, et dont les propriétés physiologiques n'aient pas été modifiées.

On ne saurait actuellement donner de méthode générale qui permette d'isoler à coup sûr une saponine pure, et il serait illusoire de vouloir établir un procédé général de préparation, alors que chaque cas particulier nécessite une méthode spéciale pour arriver au but. Cependant, il y a quelques règles générales dont il est bon de ne pas s'écarter.

Quand on traite une drogue à saponine par de l'alcool bouillant, à haut titre, la saponine se sépare de cette solution, soit par refroidissement, soit par concentration, surtout si l'on a pris soin d'extraire de la plante étudiée les matières grasses, les cires et la chlorophylle par un épuisement préalable par l'éther ou par l'éther de pétrole.

On arrive souvent avec plus de facilité à préparer une saponine propre en épuisant la plante à l'alcool méthylique bouillant ; l'alcool méthylique est concentré, et, à froid, additionné d'éther qui précipite la saponine et laisse en solution les cires, les résines et certaines matières colorantes. La saponine précipitée, reprise à l'eau chloroformée et soumise à l'électrodialyse, devient en général suffisamment pure pour se prêter à la recherche.

Quand il peut s'appliquer, le procédé à l'alcool méthylique et à l'éther est de beaucoup supérieur aux diverses méthodes dites : « au plomb » (KOBERT), qui donne des saponines plus ou moins colorées ; « à la magnésie », qui s'accompagne de pertes notables ; « à la baryte », qui fait perdre aux saponines leurs propriétés physiologiques.

Pour mémoire, il convient de citer le procédé qui consiste à précipiter une saponine par le cholestérol, et à séparer ensuite la saponine du cholestéride obtenu ; cette méthode n'a guère eu que des applications analytiques, et, outre son prix élevé, ne s'applique qu'à celles des saponines susceptibles de se combiner au cholestérol, ce qui n'est pas toujours le cas, à beaucoup près (1).

(1) L. KOFLER et H. RAUM. — Ueber die Fällbarkeit verschiedener Saponine durch Sterine. *Biochem. Zeitschr.*, 1930, **219**, p. 335-340.

Certaines saponines peuvent être séparées de leurs solutions aqueuses en saturant celles-ci d'un sel minéral : chlorure de sodium, sulfate de magnésium ou sulfate d'ammonium, puis soumettant à l'électrodialyse le complexe de sel et de saponine obtenu.

Dosage des saponines.

Mais aucun de ces divers procédés de préparation des saponines ne peut servir à leur dosage, et pendant longtemps on en a été réduit, au point de vue qualitatif, soit à titrer le sucre lors de l'hydrolyse d'un poids donné de saponine, soit à peser la quantité de sapogénine obtenue dans cette opération : on comprend le rôle néfaste que pouvaient jouer, quant à l'exactitude des résultats, les impuretés contenues dans les saponines étudiées.

L'*indice hémolytique* représente la dilution à laquelle la drogue étudiée peut tout juste produire l'hémolyse totale des globules sanguins (KOFLER).

Le dosage des saponines par leur *indice de mousse* a été proposé par quelques auteurs, mais il faut tenir compte du fait que le pouvoir aphrogène ne correspond pas toujours à un poids proportionnel de saponine, et que sa détermination est loin de donner des résultats aussi exacts que ceux obtenus par la mesure du pouvoir hémolytique d'une saponine. L'indice de mousse d'une saponine varie sous l'influence de diverses substances ; il est déterminé par la méthode de dilution, comme l'indice hémolytique. La différence entre l'indice de mousse et l'indice d'hémolyse constitue ce que KOFLER a désigné sous le nom de *quotient mousse-toxicité*, et représente pour certaines saponines une valeur caractéristique.

On a enfin cherché à doser les saponines en mesurant leur toxicité pour les Poissons ; les résultats obtenus par cette méthode sont, d'une façon générale, parallèles à ceux que donne la détermination du pouvoir hémolytique.

Ce rapide exposé des méthodes d'obtention et de dosage des saponines suffirait à expliquer l'embarras dans lequel on se trouve quand on veut savoir si la saponine obtenue représente toute la saponine contenue dans une plante étudiée, et si elle est bien dans la forme même sous laquelle elle existe dans la plante. KOFLER et DAFERT (1) ont heureusement montré que, quand on prépare une saponine, il suffit, à chaque stade de sa purification, de déterminer son indice hémolytique ; s'il ne change pas, et si l'on travaille en évitant avec soin les pertes au cours de l'extraction et de la purification, on peut être assuré d'avoir retiré toute la saponine contenue dans une drogue et dans la forme sous laquelle elle existe dans cette drogue.

Réactions chimiques des saponines.

Les saponines (ou *saponosides*), sont, comme on le sait, des glucosides, du groupe des hétérosides, et, comme tels, elle se dédoublent, par hydrolyse, en aglucones appelées *sapogénines* et en hydrates de carbone (ou glucides). Mais ce clivage ne se fait que par étapes successives, en donnant d'abord des *pro-sapogénines* contenant encore du « sucre », et enfin

(1) L. KOFLER et O. DAFERT. — Ueber das Saponin von *Gypsophila paniculata* (Grosse weisse Seifenwurzel). *Ber. d. d. pharm. Gesellsch.*, 1923, **33**, p. 215-229.

des sapogénines définitives qui n'en contiennent plus. Lorsqu'une saponine contient à la fois deux sucres (ou *oses*) dans sa molécule, un hexose et un pentose par exemple, c'est l'hexose qui se sépare le premier, avant le pentose, et si, à côté de ce sucre, se trouve soit de l'acide glycuronique, soit de l'acide galacturonique, ceux-ci ne se séparent qu'après le pentose.

Les sapogénines définitives sont insolubles dans l'eau, les carbonates alcalins, et parfois même les alcalis caustiques à froid ; elles sont, par contre, solubles dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique cristallisable, et, en général, dans l'éther et le chloroforme. Les sapogénines cristallisent dans certains cas, alors que les saponines dont elles proviennent sont amorphes ; comme, en outre, elles sont relativement faciles à purifier, elles peuvent constituer des termes intermédiaires, qui ont été souvent utilisés dans l'étude des saponines.

Jusqu'à ces dernières années, on savait assez peu de choses sur la constitution chimique des sapogénines, mais les travaux récents de AOYAMA, DAFERT, JACOBS, KARRER, REHORST, RUZICKA, WEDEKIND, WINDAUS, WINTERSTEIN, etc., ont jeté quelque lumière sur cette constitution.

VAN DER HAAR (1) (2) (3) (4), en distillant l'hédéragène

(1) A. W. VAN DER HAAR. — Untersuchungen in der Familie der Araliaceae, speziell über die Glukoside und Oxydasen. *Thèse*, Berne, 1913, p. 126.

(2) A. W. VAN DER HAAR. — Saponine aus der Blättern von *Aralia montana* Bl. *Ber. d. d. chem. Ges.*, 1922, **55**, III, p. 3041-3069.

(3) A. W. VAN DER HAAR. — Les saponines des fruits de *Pseudophoenix vinifera* Beccari. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1921, **40**, p. 542-552.

(4) A. W. VAN DER HAAR. — Untersuchungen über die Saponine und verwandte Körper. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1927, **46**, p. 793-798.

nine sur la poudre de zinc, a obtenu un liquide, entraînable par la vapeur d'eau, auquel ses propriétés, sa composition et son poids moléculaire assignent une place parmi les sesquiterpènes ($C^{15}H^{24}$) et une substance non entraînable par la vapeur d'eau, qui donne la réaction du cholestérol de LIEBERMANN. Il a retrouvé dans les sapogénines provenant d'autres plantes (*Aralia montana* Bl. et *Pseudophoenix vinifera* Beccari) des sapogénines qu'il considère comme apparentées aux terpènes.

Cet auteur, ayant trouvé des résultats analogues avec les sapogénines de la digitonine, de l'arabine, de l'escine, des écorces de Gaïac, de la racine de Polygala et de la Betterave à sucre, admit que toutes ces sapogénines possèdent un noyau terpénique commun, auquel elles doivent la réaction colorée qu'elles donnent avec l'acide sulfurique.

Ce même auteur, s'appuyant sur la réaction du cholestérol de LIEBERMANN, et sur l'analogie que présentent lors de la distillation sur la poudre de zinc l'hédéragénine, la sitostérine, la cholestérine, l'acide ursolique et l'acide oléanolique, conclut à l'étroite parenté chimique de ces corps tant avec les phytostérols qu'avec les terpènes et les sesquiterpènes.

JACOBS (1) a démontré l'identité de la sapogénine provenant de la saponine du *Sapindus Saponaria* L. avec l'hédéragénine. WINDAUS, présumant qu'il existe des rapports originaires entre la sapogénine définitive de l'acide quillayique et les substances complexes analogues aux stérols, fait remarquer la parenté chimique qui doit exister dans la sapogénine du Quil-

(1) W. A. JACOBS. — Saponins. I : The saponin obtained from soapnuts. *Journ. of biol. Chem.*, 1925, **63**, p. 621-629,

laya et l'hédéragénine. Puis, WEDEKIND et SCHICKE (1) ont trouvé des analogies entre la sapogénine définitive du Quillaya, la githagénine $C^{29}H^{44}O^4$ et la sapogénine du *Camellia japonica* L.

Plus récemment VAN DER HAAR (2), puis WINTERSTEIN et STEIN (3), ont prouvé l'identité de la sapogénine de la Betterave à sucre et de celle du Gaïac, avec l'acide oléanolique des feuilles d'Olivier et la caryophylline des clous de Girofle. Il est dès lors permis de dire que les substances désignées sous le nom de saponines sont des glucosides de phytostérols et que, dans la nature, les sapogénines libres existent bien plus fréquemment qu'on ne l'admettait jusqu'ici.

D'après WINDAUS, la digitogénine et la gitogénine, saponines neutres provenant des graines de la Digitale pourpre, possèderaient dans leur molécule quatre noyaux hydrogénés qui sont probablement, selon lui (4), des produits de transformation de stérols. On peut d'ailleurs admettre la parenté de la digitonine (digitonoside) avec le cholestérol : outre leur noyau tétracyclique, ces deux substances contiennent une chaîne latérale qui, par oxydation énergique, donne de l'acide α -méthylglutarique. Pour ce même auteur, la digitogénine et la gitogénine auraient également des rapports avec les génines des poisons cardiaques, et, en outre, les saponines et les glucosides à action cardiaque présentent, au point de vue physiologique, de nombreuses analogies.

(1) E. WEDEKIND et W. SCHICKE. — Ueber Githagenin und Githaginsäure. *Zeitschr. für physiol. Chem.*, 1929, **182**, p. 72-81.

(2) VAN DER HAAR. — *Loc. cit.* (1927).

(3) A. WINTERSTEIN et G. STEIN. — Katalytische Hydrierung der Doppelbindung im Hederagenin. *Zeitschr. für physiol. Chem.*, 1931, **199**, p. 75-80.

(4) A. WINDAUS. — *Nachr. K. Ges. Wiss. zu Göttingen. Math. phys. Kl.*, 16 janv. 1925, cité par G. KLEIN, *Handbuch der Pflanzenanalyse*, Wien, 1932, III, **2**, II, p. 1145.

Enfin RUZICKA et VAN VEEN (1) ont montré les rapports étroits qui existent entre les sapogénines et certains dérivés triterpéniques naturels. En déshydrogénant la gypsogénine par le sélénium, ces auteurs ont obtenu une triméthylnaphtaline, dont le picrate fond à 127° et le styphnate à 152°, la même ayant déjà été précédemment signalée lors de la déshydrogénation de l'amyrine, et qu'ils ont appelée *sapotaline*. Ils l'ont obtenue aussi en déshydrogénant par le sélénium d'autres sapogénines ou substances voisines : l'escigénine, la cyclamine, la sapogénine du Gaïac, l'acide glycyrrhétique, l'hédéragénine, la sapogénine du *Mimusops Elengi* L. (identique à celle de l'*Achras Sapota* L.), la sapogénine du Quillaya, l'ursone (acide ursolique) et la sapogénine de la Betterave à sucre. La sapotaline s'obtient à partir de ces diverses substances en telle quantité, par rapport à celle que donne, d'ordinaire, la déshydrogénation par le sélénium, qu'on est bien obligé de reconnaître que la sapotaline constitue le produit principal de cette déshydrogénation. Bien qu'on ne connaisse pas encore le mécanisme de sa formation, on peut admettre, dès à présent, qu'il existe une étroite parenté entre les sapogénines et les dérivés triterpéniques naturels et qu'une partie, tout au moins, de ces deux sortes de composés doit posséder une structure analogue. Toutefois, RUZICKA et VAN VEEN pensent que, probablement, la constitution des sapogénines qu'ils ont étudiées diffère par certains points du squelette carboné du cholestérol et des acides biliaires, car il semble impossible d'en extraire de la triméthylnaphtaline. Ils admettent pour-

(1) L. RUZICKA et A. G. VAN VEEN. — Beitrag zur Kenntnis der Zusammenhänge zwischen den Sapogeninen, höheren Terpenverbindungen und Sterinen. *Zeitschr. für physiol. Chem.*, 1929, **184**, p. 69-82.

tant que certains fragments de la molécule sont identiques dans le cholestérol et dans de nombreuses sapogénines, comme semble le prouver la production de méthylheptanone, qu'ils ont obtenue à partir de la sapogénine de la Salsepareille (sarsasapogénine).

Enfin, on a déterminé que l'oxygène contenu dans certaines sapogénines fait partie de groupes oxhydrique, cétone ou carboxyle, ou qu'il appartient soit à des anneaux lactoniques, soit à des liaisons oxydiques. Par la décomposition ménagée des saponines on a obtenu, selon les cas, du glucose, du fructose, du galactose, de l'arabinose, du xylose, du rhamnose, (le glucose et l'arabinose étant les plus fréquents), de l'acide glycuronique et de l'acide galacturonique.

Réactions qualitatives des saponines.

Si le terme « saponine », caractérisé par le pouvoir aphrogène, la nature glucosidique et l'action hémolytique, rend assez facile l'identification d'une substance réunissant ces trois propriétés, on s'aperçoit, quand on veut pousser plus loin cette identification, qu'on ne dispose que de bien peu de réactions chimiques qui soient spécifiques des saponines.

La plus caractéristique est la réaction de l'acide sulfurique ; quand on traite très peu de saponine par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, il se produit d'abord une coloration jaune ou orange, qui en quelques minutes, parfois au bout d'une 1/2 heure, passe au rouge, pour virer, au bout d'un temps assez long, au rouge violet. Les diverses nuances qui se succèdent au cours de cette réaction varient avec chaque saponine et selon le degré de pureté. Cette réaction, qui peut s'effectuer à une cha-

leur modérée, se produit aussi avec un mélange à parties égales d'alcool à 96° et d'acide sulfurique concentré. Mais il faut se rappeler, que non seulement les saponines, mais encore les sapogénines, donnent cette réaction que VAN DER HAAR attribue à la portion terpénique des saponines.

On a proposé d'autres réactifs pour la diagnose des saponines : le réactif de MECKE, ou de LAFON (sulfo-sélénite d'ammonium), le mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique, les réactifs de MILLON, de NESSLER, l'acide sulfurique additionné d'azotate de potassium, le bichromate de potassium et l'acide chlorhydrique ; mais, à part la réaction produite par l'acide sulfurique, aucune des autres ne semble vraiment caractéristique, parce qu'elles se rapportent en réalité à la portion sucrée des saponines, et si cette réaction par l'acide sulfurique reste pratiquement la seule utilisée, elle n'est pas pour autant spécifique des saponines, surtout quand celles-ci se trouvent en présence d'autres substances organiques qui les souillent.

Propriétés physiques des saponines.

En général, les saponines se présentent sous la forme de poudres blanches ; elles sont parfois colorées en jaune ou en brun, assez souvent hygroscopiques, et presque toujours amorphes. On ne connaît jusqu'ici à l'état cristallisé que la digitonine, la cyclamine, l' α -hédérine, la dioscine, la yégo-saponine et l'acide primulique.

Les saponines sont plus ou moins facilement solubles dans l'eau, et ce sont les saponines le plus facilement solubles dans l'eau qui le sont le moins fa-

cilement dans l'alcool, cette solubilité étant inversement proportionnelle à la concentration de l'alcool ; mais, sans exception, les saponines sont très peu solubles dans l'alcool absolu, l'éther de pétrole, l'éther, le chloroforme, le benzène, l'éther acétique, le sulfure de carbone et les solvants chlorés (tétrachlorure de carbone, trichloréthylène, tétrachloréthane). Pourtant, on a trouvé, dans la Betterave à sucre, deux saponines dont l'une est soluble dans l'éther.

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, il existe des saponines qui précipitent de leurs solutions aqueuses quand on les sature d'un sel soluble : chlorure de sodium, sulfate de magnésium, sulfate d'ammoniaque, etc. Les saponines donnent avec l'eau des solutions colloïdales qui dialysent avec la plus grande difficulté et diminuent considérablement la tension superficielle, par rapport à l'air, de l'eau qui les a dissoutes. De cette action sur la tension superficielle découle leur pouvoir aphrogène et leur propriété de rendre mouillables à l'eau les surfaces grasses. C'est pour cela aussi que l'on éprouve de si grandes difficultés à obtenir des liquides limpides lors de la filtration de solutions de saponines contenant des précipités tenus en suspension (sulfure de plomb, noir décolorant, etc.), si on ne prend pas la précaution de les additionner d'alcool avant de les passer sur le filtre. Les saponines peuvent remplacer les gommes et l'albumine pour la confection des émulsions. Leur pouvoir aphrogène, c'est-à-dire leur aptitude à donner des solutions aqueuses moussant par l'agitation, explique que les plantes à saponine aient été utilisées de toute antiquité et par les peuples les plus divers pour les usages domestiques et le lavage des tissus. Leur pouvoir aphrogène est fortement modifié quand

les solutions de saponines sont additionnées d'alcool, de chloroforme, de savon ou de lait. Enfin, les saponines sont des adsorbants énergiques qui retiennent les substances les plus variées et qui se fixent avec opiniâtreté sur certains supports, ce qui explique qu'on ne peut les extraire des drogues qui en contiennent que par des lessivages répétés.

On connaît quelques saponines douées d'activité optique, la digitonine, la saponine de Betterave à sucre, la cyclamine, l'escine, la saponine du *Polygala Senega*, celle de la Salsepareille par exemple, et on en trouve aussi bien des dextrogyres (Saponaires) que des lévogyres (écorce de Quillaya) ; au contraire, la saponine de la Nielle des blés est inactive sur la lumière polarisée (G. MASSON).

Il est assez rare que les saponines possèdent un point de fusion bien net, et souvent ellès s'altèrent avant ou au moment de fondre. On ne peut guère citer que la saponine de l'*Agrostemma Githago* L. qui soit susceptible de se sublimer dans le vide profond sans se décomposer.

Propriétés physiologiques des saponines.

Les saponines ont des saveurs variées, allant de celle franchement sucrée de la glycyrrhizine à l'amertume insupportable de la condurangine ; souvent, ellès sont irritantes pour les muqueuses, et, pulvérisées, elles sont sternutatoires. Mais si les plantes à saponine ont toujours joui de la faveur de la Médecine populaire, la Thérapeutique ne les a guère utilisées que comme expectorants, diurétiques, et parfois antisypilitiques, et les saponines elles-mêmes n'ont guère été employées en nature ; ce qui s'explique

par le fait que les saponines provenant de deux plantes très voisines, ou même de deux portions différentes d'une même plante, peuvent avoir des propriétés toutes différentes. Nous l'avons déjà signalé à propos des feuilles et des écorces du *Guaiacum officinale* L., et KOLLERT et REZEK (1) ont montré que la saponine de la racine du *Primula veris* L. (qui est l'acide primulique) administrée par voie endo-veineuse et à doses mortelles, est un poison rénal pour le Lapin, alors que, dans les mêmes conditions, la saponine du *Primula elatior* Hill, est un poison hépatique pour ce même animal.

Absorbées par voie gastrique, les saponines augmentent les facultés d'absorption du tube digestif pour certaines drogues.

L'action diurétique des plantes à saponine est encore assez mal expliquée, peut-être est-elle due à une augmentation de la résorption de sels ou de substances diurétiques, ou à une action irritante directe exercée sur l'épithélium rénal. Quand à leur action antisiphilitique, elle n'a pas encore été définie exactement, pas plus que leurs propriétés anthelmintiques, d'ailleurs contestées. Cependant, il serait intéressant d'étudier les raisons qui ont conduit la Médecine populaire à utiliser certaines plantes à saponines comme emménagogues ou abortifs (le *Lychnis Flos-cuculi* L. par exemple, dont l'usage est assez courant en Russie dans ce but), ou comme remèdes contre la lithiase biliaire, ce qui semble moins étonnant, depuis qu'on sait la ressemblance des acides biliaries avec certains éléments constitutifs des saponines.

(1) V. KOLLERT et REZEK, in : R. WASICKY. — Lehrbuch der Physiopharmakognosie. Leipzig und Wien, II, 1932, p. 389.

Ainsi que nous l'avons rappelé, les saponines possèdent la très intéressante propriété de faciliter l'absorption de certaines substances par le tube digestif ; les travaux de KOFLER et KAUREK (1) ont montré que les saponines rendent plus aisée pour l'intestin l'absorption de certains médicaments, de poisons ou de substances existant normalement dans les aliments. Ils ont observé que, pour la Grenouille, la digitoxine ou la strophantine administrées « per os » voient leur activité augmentée de 33 à 50 fois quand on les administre en même temps que des doses de saponine par elles-mêmes non nocives (0,5 à 1 p. 100 de la dose léthale). Les mêmes résultats ont été obtenus sur des animaux avec le curare, les sels ferriques et chez l'Homme avec des sels de calcium, l'aspirine, et des préparations d'hypophyse. Cette activation de la résorption par les saponines doit avoir son importance avec les aliments ou les médicaments qui contiennent des saponines (2).

(1) L. KOFLER et R. KAUREK. — Ueber den Einfluss von Saponinen auf die Resorption von Strophanthin und Digitoxin. *Archiv für exp. Path. und Pharmak.*, 1925, **109**, p. 362-369.

(2) L. KOFLER. — Sind Saponine in Lebensmitteln gesundheitsschädlich ? *Zeitschr. für Unters. der Lebensm.*, 1932, **63**, p. 154-166.

CHAPITRE II.

La Solanine.

La solanine, découverte en 1820 par DESFOSSES, pharmacien à Besançon (1), a été étudiée depuis par de nombreux chimistes, et les efforts que relate le nombre imposant des travaux effectués, ne permettent toutefois pas encore d'acquérir la certitude absolue de sa formule chimique.

Nous ferons remarquer spécialement, à propos de la formule de GMELIN (1859), que ce chimiste attribuait à la présence d'impuretés la petite quantité d'azote qu'il avait trouvé et dosé plusieurs fois dans la solanine préparée et analysée par lui.

D'autre part, tandis que la plupart des auteurs ont étudié la solanine des germes de Pomme de terre, seuls les chimistes italiens ODDO, COLOMBANO, CÉSARIS, ROMÉO et SOLDANI ont opéré sur la solanine du *Solanum sodomaeum* L. ; enfin, les résultats de DAVIS ont trait à la solanine de la Douce-amère.

Voici la liste des différentes formules que nous avons pu recueillir, rangées par ordre chronologique et précédées des noms des auteurs qui les ont proposées.

(1) DESFOSSES. — Examen du principe narcotique de la Morelle (*Solanum nigrum*), etc. *Journ. de Pharm.*, 1820, **6**, p. 374-376. *Bull. Soc. méd. Emulation*, 1821 et *Journ. de Pharm.*, 1821, **7**, p. 414-417.

Auteurs	Formule chimique attribuée	Point de fusion
1833. R. BLANCHET (1) <i>P. de terre</i> ...	$C^{42}H^{68}NO^{14}$	—
1859. Otto GMELIN (2) (26)	$C^{44}H^{72}O^{15}$	—
1861. ZWENGER et KIND (3) (26) (27) (28)	$C^{43}H^{70}NO^{16}$	vers 235°
1866. KLETZINSKY (4) (28)	$C^{21}H^{35}NO^7$	—
1876. CAZIN (5) (26)	$C^{42}H^{68}NO^{14}$	—
1879. HILGER (6) (28)	$C^{42}H^{87}NO^{15}$	—
1889. FIRBAS (7) (28)	$C^{52}H^{93}NO^{18}$, 4 $\frac{1}{2}$ H^2O	244° (29)
1899. CAZENEUVE et BRETEAU (8) (29) .	$C^{28}H^{47}NO^{10}$, 2 H^2O	250°
1902. DAVIS (9) (28) <i>Douce-amère</i>	$C^{42}H^{73}NO^{12}$	235°
— VOTOCEK et VONDRAČEK (10)		240°
1903. HILGER et MERKENS (11)	$C^{52}H^{97}NO^{18}$	—
— ZEISEL et WITTMANN (12)		244°
1904. ODDO et COLOMBANO (13) <i>Sod.</i> ...	$C^{38}H^{65}NO^{13}$ ou $C^{37}H^{63}NO^{13}$	245-250°
1905. ODDO et COLOMBANO (14)	$C^{23}H^{39}NO^8$	Id.
1906. ODDO et COLOMBANO (15)		{ chauffe lente 243-250° chauffe rapide 275-280°
1905. WITTMANN (16) <i>P. de terre</i>	(ne conclut pas)	242-244°
— ROMÉO (17) <i>Sod.</i>	$C^{36}H^{57}NO^{13}$ ou $C^{36}H^{59}NO^{13}$	286°
— SOLDAINI (18)		279-280°
1906. ODDO et COLOMBANO (19)	$C^{27}H^{47}NO^9$	—
1907. COLOMBANO (20) <i>P. de terre</i>	$C^{32}H^{54}NO^{11}$	254-263°
1911. ODDO et CESARIS (21) <i>Sod.</i>	$(C^{27}H^{46}NO^9)_2$, H^2O	—
1914. ODDO et CESARIS (22)	$C^{54}H^{96}N^2O^{18}$, H^2O	—
1917. HEIDUSCHKA et SIEGER (23) <i>P. de t.</i>	$C^{52}H^{94}NO^{18}$	254°
1928. ZEMPLÉN et GERECs (24)	$C^{44}H^{71}NO^{15}$	—
1931. WINTERSTEIN et TRIER (25)	Id.	254°

(1) R. BLANCHET. — *Ann. der Pharm.*, 1833, **7**, p. 153.

(2) O. GMELIN. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1859, **110**, p. 175.

(3) C. ZWENGER et A. KIND. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1861, **118**, p. 134 et 131.

(4) V. KLETZINSKY. — *Zeitschr. für Chemie*, 1866, (nouv. s.), **2**, p. 127.

(5) F.-J. et H. CAZIN. — *Traité des plantes médicinales*, 4° et 5° édit., 1876 et 1886, p. 402. La formule $C^{84}H^{68}NO^{28}$ donnée par CAZIN n'est probablement que la transcription, en « équivalents », de la formule de BLANCHET $C^{42}H^{68}NO^{14}$ (notation atomique).

(6) A. HILGER. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1879, **195**, p. 323.

(7) R. FIRBAS. — *Monatsh. für Chemie*, 1889, **10**, p. 545.

(8) CAZENEUVE et BRETEAU. — *C. R. Ac. Sc.*, 1899, **128**, p. 887-890.

(9) F. DAVIS. — *Pharm. Journ.*, 1902, (4^e s.), **15**, p. 160.

(10) E. VOTOCEK et R. VONDRACEK. — *Zeitschr. für Zucker-industr. in Böhmen*, 1902, **27**, p. 269.

(11) A. HILGER et W. MERKENS. — *Ber. d. d. chem. Ges.*, 1903, **36**, III, p. 3204-3206.

(12) S. ZEISEL et J. WITTMANN. — *Ber. d. d. chem. Ges.*, 1903, **36**, III, p. 3554.

(13) G. ODDO et A. COLOMBANO. — *Rendiconti Soc. chim. di Roma*, 1904, **2**, 154-155.

(14) G. ODDO et A. COLOMBANO. — *Gazz. chim. ital.*, 1905, **35**, I, p. 36-37.

(15) G. ODDO et A. COLOMBANO. — *Gazz. chim. ital.*, 1906, **36**, I, p. 311-312.

(16) J. WITTMANN. — *Monatsh. für Chemie*, 1905, **26**, p. 451-453.

(17) G. ROMÉO. — *Gazz. chim. ital.*, 1905, **35**, II, p. 586.

(18) A. SOLDAINI. — *Rendiconti Soc. chim. di Roma*, 1905, **3**, p. 159-160.

(19) G. ODDO et A. COLOMBANO. — *Gazz. chim. ital.*, 1906, **36**, II, p. 524-528 et *Atti R. Accad. Lincei*, 1906, (5^e s.), **15**, II, p. 312-319.

(20) Am. COLOMBANO. — *Atti Accad. Lincei*, 1907, (5), **16**, II, p. 683-690 et 755-757.

(21) G. ODDO et M. CESARIS. — *Gazz. chim. ital.*, 1911, **41**, I, p. 492.

(22) G. ODDO et M. CESARIS. — *Gazz. chim. ital.*, 1914, **44**, II, p. 181-190.

(23) A. HEIDUSCHKA et H. SIEGER. — *Archiv der Pharm.*, 1917, **255**, p. 20.

(24) ZEMPLÉN et GERECS. — *Ber. d. d. chem. Ges.*, 1928, **61** II, p. 2294.

(25) WINTERSTEIN et TRIER. — *Die Alkaloide*, 1931, p. 776.

(26) Les formules de GMELIN (1859), de ZWENGER et KIND et de CAZIN ont été primitivement données en « équivalents ». Pour faciliter la comparaison, nous les avons transcrites ici en notation atomique.

(27) D'après la composition centésimale donnée par ZWENGER et KIND, HILGER (*loc. cit.*, 318 et 324) calcule et leur attribue la formule $C^{43}H^{69}NO^{16}$, tandis que ROMÉO, puis ODDO et COLOMBANO, refaisant des calculs analogues, aboutissent à $C^{43}H^{71}NO^{16}$.

(28) Les indications données par ZWENGER et KIND, KLETZINSKY, HILGER, FIRBAS et DAVIS ont été souvent inexactement reproduites, soit pour les formules, soit pour les points de fusion, par les auteurs ou commentateurs.

(29) Le point de fusion 244, donné par FIRBAS et les résultats de CAZENEUVE et BRETEAU sont les seuls cités par A. BÉHAL. *Traité de Chimie organique*, 2^e édition, 1902, II, p. 899.

En face de ces incertitudes et de ces contradictions dans les travaux se rapportant à la solanine, nous avons un moment pensé que, peut-être, une méthode relativement simple, l'acétylation par exemple, pourrait permettre de conclure sinon à l'identité des diverses solanines, du moins à la constance des groupes susceptibles de s'acétyler : quelques essais nous ont démontré que le problème est bien moins simple que nous l'avions supposé.

Il aurait fallu, en effet, commencer à préparer d'abord une série de solanines diverses à partir d'espèces végétales rigoureusement déterminées, le commerce ne pouvant fournir ces solanines avec toutes les garanties nécessaires ; or, ce travail préliminaire aurait à lui seul nécessité la réunion de matériaux souvent longs et difficiles à obtenir ; puis, préparées et identifiées, ces solanines auraient été acétylées ; les dérivés obtenus, après analyse, auraient été examinés à leur tour et comparés entre eux d'après leurs propriétés chimiques et physiques.

On voudra bien admettre que les conditions dans lesquelles nous nous trouvions, ne nous aient pas permis de réaliser un tel travail.

Quoi qu'il en soit, on semble d'accord à l'heure actuelle pour considérer les solanines connues, comme des saponines azotées, que leurs propriétés apparentent étroitement, mais qui, en réalité, diffèrent entre elles presque autant que les saponines elles-mêmes, non plus seulement, comme ces dernières, par les éléments sucrés adjoints à leurs restes agluconiques, mais peut-être, encore, par la place qu'occupe l'azote dans leurs molécules. A l'appui de cette manière de voir, ZEMPLÉN et GERECS (1) ont démon-

(1) G. ZEMPLÉN et A. GERECS. — Beiträge zur Konstitution des Solanins. *Ber. d. d. chem. Ges.*, 1928, **61**, II, p. 2294.

tré que la solanine T, à laquelle (1) ils attribuent la formule $C^{44}H^{71}NO^{15}$, donne, par hydrolyse, une solanidine (aglucone azotée) $C^{26}H^{41}NO$, et un mélange de *d*-glucose, de rhamnose et de *d*-galactose, tandis que G. ODDO et son école (2), par hydrolyse de la solanine S, ont obtenu deux molécules de solanidine $C^{18}H^{31}ON$, et un reste sucré, formé d'une molécule de *d*-galactose, une molécule de *d*-glucose et une molécule d'un *d*-méthylpentose.

Ces deux exemples montrent bien la complexité de la question des solanines, qui, il faut l'espérer, ne tardera pas à s'éclaircir à son tour, comme commence à le faire celle des saponines, avec laquelle elle présente tant de rapports et tant de ressemblances.

(1) A la suite de ODDO et CESARIS (1911-1914), les chimistes italiens ou allemands désignent du nom de solanine (ou solanidine) S et de solanine (ou solanidine) T les produits isolés par eux à partir, respectivement, du *Solanum sodomaeum* ou du *Solanum tuberosum*.

(2) G. ODDO et M. CESARIS. — Natura della condensazione glucosidica della Solanina S. e sui glucosidi in genere. *Gazz. chim. ital.*, 1914, **44**, II, p. 181-190.

TROISIÈME PARTIE.

Etude chimique du *Solanum sodomaeum* L.

CHAPITRE PREMIER.

La solanine du *Solanum sodomaeum*.

A. — Stabilisation des fruits de *Solanum sodomaeum*.

Afin de conserver, pour les recherches ultérieures, les fruits de *Solanum sodomaeum* reçus frais, nous avons fait appel à la stabilisation.

Cette opération est du reste réalisée très aisément à l'aide d'un autoclave dans lequel on verse deux litres d'eau, le diaphragme perforé qui porte les organes végétaux étant placé à 10 cm au moins au-dessus du niveau de l'eau.

Après ébullition, l'air étant complètement remplacé par la vapeur d'eau, on introduit à l'intérieur les fruits disposés sur un treillis de fil de fer galvanisé, en prenant soin de ne pas superposer plus de deux rangs de fruits. L'autoclave, refermé, est chauffé de façon à atteindre le plus rapidement possible la tem-

pérature de 105°-106°, que l'on maintient pendant trois minutes. L'opération terminée, on sort les fruits pour les exposer; soit au soleil jusqu'à dessiccation complète, soit à la chaleur, sans dépasser 70°.

La dessiccation à l'étuve à 90°, jusqu'à poids constant, des fruits frais de *Solanum sodomaeum* y a montré une teneur en eau de 70 p. 100.

B. — Extraction et caractérisation de la solanine.

EXTRACTION. — Pour l'extraction, nous avons opéré selon le procédé décrit par ODDO et COLOMBANO (1).

Six kgs de fruits frais, réduits en pulpe grossière, sont mis à macérer à froid pendant 24 heures dans leur poids d'eau distillée, acidulée par l'acide sulfurique à 10 p. 100. Les alcaloïdes susceptibles de se trouver dans les baïes se dissolvent à l'état de sulfates. On passe à la presse et le liquide est filtré (2).

Ce liquide filtré est acide, brunâtre et mucilagineux, il est neutralisé, puis légèrement alcalinisé par la soude (de façon à dissoudre les matières pectiques), ce qui fait virer sa teinte du jaune brun au rouge brun, en donnant un précipité brun et très sale qui renferme l'alcaloïde. On filtre sur toile et on lave à l'eau distillée, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne rougissent plus la phtaléine. D'autre part, les marcs (qui représente 29 p. 100 environ du poids des baies fraîches) sont mis à sécher.

(1) G. ODDO et A. COLOMBANO. — Sui prodotti che si estraggono dal *Solanum sodomaeum* L. *Gazz. chim. ital.*, 1906, **36**, I, p. 310-313.

(2) Le filtrat traité par les réactifs généraux des alcaloïdes accuse des réactions toujours positives. Les réactifs de BOUCHARDAT, de DRAGENDORFF et de MAYER y produisent des précipités particulièrement abondants.

Purification.

Le précipité alcaloïdique recueilli est purifié en le faisant passer plusieurs fois à l'état d'acétate, dont on reprécipite la solution par addition d'ammoniaque à chaud. Pour cela, on met en suspension le précipité dans quelques litres d'eau distillée. On ajoute peu à peu Q. S. d'acide acétique pour se trouver en milieu acide au tournesol. On laisse en contact quelques heures en agitant de temps en temps, et on filtre. Le filtrat, jaune rougeâtre, est traité à l'ébullition par l'ammoniaque, jusqu'à alcalinité au papier de tournesol. On obtient un précipité d'alcaloïde, blanc grisâtre, qu'on filtre et qu'on lave à l'eau distillée. Ce précipité est repris une deuxième fois par l'acide acétique, et cette solution d'acétate est traitée par le noir animal pendant 24 heures, pour la décolorer complètement avant d'en précipiter l'alcaloïde. On reprécipite l'alcaloïde, on le retient sur un filtre, et, afin d'éliminer les sels minéraux, on le dissout dans une petite quantité d'alcool à 90°, puis on fait bouillir pendant 10 minutes le précipité avec l'alcool dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, et on filtre. Le filtrat chaud est additionné d'eau, avec précaution, jusqu'à apparition d'un trouble, et mis à refroidir. On obtient finalement un précipité blanc qu'on sépare par filtration, et les eaux-mères alcooliques de filtration sont traitées de la même façon par l'eau, afin d'en précipiter tout l'alcaloïde. On fait une deuxième reprise du précipité par l'alcool, suivie d'une dernière précipitation à l'eau, et filtration. Le précipité est desséché sur le filtre, puis pulvérisé et pesé. Le rendement est de 6 grammes par kg de baies,

Réactions de l'alcaloïde permettant son identification.

1° RÉACTIFS PRÉCIPITANTS. — (On opère sur une solution de sulfate à 1 p. 100).

Le réactif de BOUCHARDAT donne un précipité ocreux.

Le réactif de DRAGENDORFF donne un précipité rouge vermillon.

Le réactif de MAYER donne un précipité blanc jaunâtre.

L'acide picrique à 1 p. 100 donne un précipité jaune citron.

2° RÉACTIFS COLORANTS. — (On opère sur le corps lui-même en poudre fine).

L'acide sulfurique donne une coloration jaune qui vire à l'orangé, au violet foncé, au rouge, au brun, puis disparaît.

Le réactif de FRÖHDE donne une coloration jaune, qui vire au rose, puis au grenat.

Le réactif de BACH (acide sulfurique et alcool, P. E.) donne une coloration rouge cerise.

La réaction d'ALBERTI (addition successive d'acide acétique glacial, d'acide sulfurique, de formol à 1 p. 100 ou d'eau oxygénée à 0,5 p. 100) donne une coloration rouge cerise.

L'acide nitrique ne produit rien tout d'abord, mais, peu à peu, la poudre prend une teinte légèrement rosée.

L'acide chlorhydrique ne produit aucune coloration.

Autres réactions et propriétés de l'alcaloïde.

Le corps obtenu est blanc, cristallisé en petites aiguilles agglomérées en oursins ou en branches de genêt. Son odeur est faible, et il provoque la toux et les larmes quand on respire sa poussière. Il fond au bloc MAQUENNE à 277°-278°. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid et soluble dans l'alcool chaud, d'où il précipite par refroidissement. Quoique très peu soluble dans l'eau, il s'y dissout suffisamment pour que la solution possède des propriétés aphrogènes très marquées, sur lesquelles nous allons revenir. Ses sels sont solubles dans l'eau. D'autre part, avec le cholestérol, il donne une combinaison sous forme de gros cristaux maclés, qu'on obtient en mélangeant deux solutions saturées à froid dans l'alcool à 95°, l'une de cholestérol, et l'autre du corps que l'on cherche à identifier, ces deux solutions préalablement chauffées à 60-70°. Cette réaction est très nette, à la différence du résultat obtenu par WINDAUS (1), qui, opérant sur une solanine de Pomme de terre, n'obtint qu'un cholestéride très peu soluble dans l'alcool et très difficilement cristallisable.

La conclusion est ainsi très nette, il s'agit donc bien de la *solanine*.

Cristallisation de l'alcaloïde.

Cette cristallisation peut s'effectuer par plusieurs procédés :

a) Par simple refroidissement d'une dissolution de solanine dans de l'alcool à 90°, préalablement chauff-

(1) A. WINDAUS. — Ueber die Entgiftung der Saponine durch Cholesterin. *Ber. d. d. chem. Ges.*, 1909, **42**, p. 238-246.

fé et légèrement alcalinisé par l'ammoniaque, ou par refroidissement d'une solution de solanine dans l'oxyde de butyle.

b) Par addition d'eau à une dissolution de solanine, soit dans de la pyridine, soit dans un mélange d'alcool et d'éther.

CHAPITRE II.

Mesure du pouvoir aphrogène et caractérisation d'une saponine.

La mesure du pouvoir aphrogène de la solanine de *Solanum sodomaeum* L. est l'un des buts de notre étude, puisqu'elle constitue une des réponses à la demande formulée par M. le Professeur Em. PERROT, mais n'est pas la seule, comme on le verra plus loin, car un autre constituant (la saponine), que nous avons isolé dans des conditions peu satisfaisantes, du reste, étant donnée la trop faible quantité sur laquelle ont porté nos essais, jouit également des mêmes propriétés.

Cette mesure a été réalisée de la façon suivante :

Dans des tubes à essai, de contenance telle que la quantité d'eau employée les remplisse à moitié, on verse la quantité d'eau voulue, puis on ajoute la solanine. Après une forte agitation de 30 secondes, (ce qui correspond à une centaine d'agitations), on laisse les tubes en repos pendant un quart d'heure, et on mesure finalement la hauteur de la mousse.

Voici, mentionnées ci-dessous, les hauteurs respectives de la mousse dans les essais effectués en concentration décroissante, d'abord avec l'eau distillée, puis avec une solution à 35 p. 1000 de chlorure de sodium dans l'eau distillée, correspondant à la proportion de résidu fixe de l'eau de l'Atlantique.

1° *Essais avec l'eau distillée.*

N° d'ordre	Solanine	Eau distillée	Concentration	Haut. de la mousse
1	5 gr.	5 cm ³	1/100 ^e	4 cm.
2	3 —	6 —	1/200 ^e	4 —
3	2 —	6 —	1/300 ^e	3 cm.,5
4	1 —	4 —	1/400 ^e	3 cm.
5	1 —	5 —	1/500 ^e	3 —
6	1 —	10 —	1/1000 ^e	1 cm.,5
7	1 —	20 —	1/2000 ^e	0 cm.,5

2° *Essais avec une sol. à 35/1000 de NaCl dans l'eau distillée.*

N° d'ordre	Solanine	Sol. NaCl	Concentration	Haut. de la mousse
1	5 gr.	5 cm ³	1/100 ^e	2 cm.
2	3 —	6 —	1/200 ^e	2 —
3	2 —	6 —	1/300 ^e	1 —
4	1 —	4 —	1/400 ^e	0 —
5	1 —	5 —	1/500 ^e	0 —

Recherche de la saponine.

Ayant remarqué que le liquide dont on avait précipité la solanine était encore doué de pouvoir aphrogène, nous avons été amené à rechercher la présence de la saponine (1).

MODE OPÉRATOIRE. — On prend 1 kg. de baies fraîches de *S. sodomaeum* qu'on verse dans 1 litre d'eau et on ajoute 50 g. de magnésie. Le tout est porté à l'ébullition pendant 1/2 heure, puis on passe à la presse et on filtre. On obtient ainsi un liquide brunâtre, qu'on évapore au bain-marie, et qui laisse un résidu, qu'on suppose contenir la saponine. Le poids de ce résidu correspond à 3/100 du poids des baies.

(1) Dans le *Handbuch der Pflanzenanalyse*, T. III, 2^e partie, p. 1140, on trouve, sans autre indication, que les baies de *S. sodomaeum* contiennent une saponine,

ESSAI DE CARACTÉRISATION. — Ce résidu, que nous désignerons provisoirement sous le nom de saponine brute, est mis en solution dans l'eau distillée, puis traité par l'acétate neutre de plomb en excès. Il s'y forme un précipité de saponine acide mêlée d'oxyde de plomb. On filtre, et le filtrat est traité par l'acétate basique de plomb en excès qui produit un nouveau précipité, renfermant la saponine neutre accompagnée de plomb.

Ces deux précipités sont alors lavés pour éliminer l'excès d'acétate et mis en suspension dans de l'eau distillée, puis soumis à l'action d'un courant d' H^2S , afin de précipiter tout le plomb à l'état de sulfure. (On prend soin, pour éviter la mousse, pendant cette opération, de recouvrir la surface des liquides d'une mince pellicule de benzine). On filtre, et on obtient ainsi deux solutions de saponine, colorées en jaune pâle, qu'on porte à l'ébullition, jusqu'à élimination totale d' H^2S . On évapore enfin au bain-marie jusqu'à siccité. Les produits obtenus, fortement colorés, altérés et très hygroscopiques, ne nous ont pas permis d'affirmer la présence de saponine. Nous avons dû, dans ces conditions, recourir au procédé de KOFLER (1), pour tenter la caractérisation de la saponine obtenue en opérant sur la portion dite saponine neutre, car son pouvoir aphrogène était beaucoup plus accusé que celui de la portion saponine acide.

CARACTÉRISATION DE LA SAPONINE. — On découpe trois ou quatre bandes de papier filtre de 5 mm. sur 10 cm., qu'on imbibe par capillarité jusqu'à mi-hauteur (en laissant tout juste tremper leur extrémité inférieure) d'une solution constituée par des tra-

(1) L. KOFLER, R. FISCHER et H. NEWESLY. — Ueber den Nachweis von Saponinen in Arzneimitteln und Lebensmitteln, *Archiv der Pharm.*, 1929, **267**, p. 685-699,

ces de la saponine à caractériser, dissoute au préalable dans 4 ou 5 cm³ d'eau distillée. Ces bandes, une fois sèches, sont posées à plat sur des lamelles porte-objet, et recouvertes de gélatine au sang (1) fraîchement préparée. On recouvre chaque préparation d'une seconde lamelle, et on observe le phénomène d'hémolyse, au bout d'un temps qui peut varier de quelques minutes à plusieurs heures. Ayant nous-même observé cette propriété au bout de quelques heures, nous avons conclu à la *présence* d'une *saponine*.

Le procédé de KOFLER, que nous avons utilisé, basé sur les propriétés hémolytiques des saponines, ne nous a pas donné de réaction positive avec la solanine extraite du *Solanum sodomaeum*.

Si la solanine est, comme on l'a admis, une saponine contenant de l'azote, il est assez curieux de voir que l'introduction de cet élément dans une molécule saponinique fait perdre à celle-ci ses propriétés hémolytiques. On ne connaît d'ailleurs que deux saponines non hémolytiques, la solanine et la saponine de la Luzerne, si on admet que celle-ci soit réellement une saponine.

(1) *Préparation de la gélatine au sang.* — 2 g. de gélatine blanche et coupée menue sont mis en contact pendant 2 heures dans 200 cm³ d'eau froide, puis chauffés légèrement jusqu'à 40°. Après dissolution, on ajoute 0,85/100 (1 g., 70) de NaCl, puis un tiers environ de blanc d'œuf. On fait bouillir une 1/2 heure et on filtre sur coton. On neutralise ensuite avec une solution de carbonate de soude à 2/100 en présence de tournesol, et quand la température est à 35° on ajoute 3/100 de sang défibriné (KOFLER, FISCHER et NEWESELY, *loc. cit.*).

Cette gélatine au sang se prenant en masse par refroidissement, il est recommandable de s'en servir immédiatement pour lui conserver sa fluidité.

CHAPITRE III.

Etude de l'huile de *Solanum sodomaeum*.

Nous avons utilisé le marc qui avait servi à l'extraction de la solanine pour y rechercher l'huile.

Ce marc, après dessiccation, représente 28 p. 100 du poids des baies fraîches.

Réduit en poudre grossière et placé dans un percolateur, il a été mis à macérer pendant 24 heures dans de la benzine cristallisable, puis on a soutiré la solution benzénique. Cette percolation est renouvelée deux ou trois fois, jusqu'à ce que le liquide s'écoule incolore et, par distillation de la benzine, on obtient une *huile verte* en proportion égale à 32,5 p. 1000 du poids du marc (soit 9,10 p. 1000 de baies fraîches). C'est cette huile que nous avons étudiée, pour nous rendre compte des possibilités éventuelles qu'offrirait à l'industrie ce sous-produit dont le rendement paraît assez élevé.

Pour cette étude, nous avons cru utile de suivre, à la recherche près de l'indice d'Iode et des Acides solubles totaux que nous avons calculés d'après les procédés officiels (1), les « *Méthodes préconisées par la Commission française pour l'Unification des Méthodes d'Analyse des Matières grasses et de leurs déri-*

(1) G. PELLERIN. — Guide de l'Expert chimiste en denrées alimentaires, 3^e édition, Paris, 1928, MALOINE, édit., p. 171.

vés » (1), et nous remercions ici M. le Président de la Chambre syndicale de la Savonnerie Marseillaise, qui a bien voulu nous adresser la documentation nécessaire

CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES.

Densité.

La densité absolue ou masse spécifique de l'huile du *Solanum sodomaeum* est de :

$$D^{+15} = 0,928$$

Indice de réfraction.

Le pouvoir réfringent déterminé au réfractomètre de ABBE nous a donné à 15° :

$$n_D^{15} = 1,477$$

Viscosité à 20° et à 50°.

Les viscosités à 20° et à 50° ont été exprimées à l'aide de l'appareil d'ENGLER. C'est la durée d'écoulement de 200 cm³ d'huile, comparée à la durée d'écoulement de la même quantité d'eau.

$$\text{Viscosité à } 20^{\circ} = 9,26$$

$$\text{Viscosité à } 50^{\circ} = 3,11$$

Point de décongélation.

Le point de congélation, par suite du manque de précision dû aux phénomènes de surfusion, constants dans les corps gras, n'a pas été déterminé, mais nous

(1) 1 brochure, Marseille, 1931, GUÉNEUX frères, éditeurs.

l'avons remplacé par la mesure du point de décongélation, point où la masse complètement congelée reprend de la mobilité par inclinaison de l'appareil (1). Ce point de décongélation est de -13° pour l'huile de *Solanum sodomaeum*.

Acides gras insolubles.

Préparation des acides gras insolubles par la méthode de DALICAN. — On pèse 50 g. environ d'huile que l'on place dans une capsule en porcelaine de 1 litre et demi. On chauffe à feu doux jusqu'à $115-118^{\circ}$, puis, en agitant constamment, on ajoute à l'huile un mélange de 40 cm³ de lessive de soude à 36° B. et de 20 à 30 cm³ d'alcool à 95° . On brasse et râcle constamment la masse dans la capsule maintenue à un feu très doux, jusqu'à ce que le savon soit assez sec pour former des fragments qui n'adhèrent plus à la spatule par simple pression. On verse alors, sur le savon formé, un litre d'eau bouillante, on maintient l'ébullition pendant $3/4$ d'heure pour bien chasser tout l'alcool et obtenir une solution de savon limpide.

On retire du feu, on remplace par de l'eau froide, approximativement, celle qui s'est évaporée, et l'on verse avec précaution dans la solution savonneuse 70 cm³ d'acide sulfurique dilué à 25° B. (acide à 66° B. dilué de 4 volumes d'eau). On porte alors à l'ébullition, jusqu'à ce que les acides gras libérés surnagent en une couche limpide. On soutire l'eau sous-jacente aussi complètement que possible, on lave les acides gras avec, une première fois, 500 cm³ d'eau dis-

(1) Prescriptions données dans les *Annales des Combustibles liquides* mai-juin 1929, 4, p. 500-505.

tillée bouillante, que l'on soutire, puis encore avec 500 cm³ d'eau bouillante. On verse sur un filtre mouillé. On perce le filtre, on recueille les acides gras, que l'on refond et que l'on sèche sur du sulfate de soude anhydre, on filtre sur filtre sec. Les acides gras ainsi préparés vont nous servir pour la détermination du titre, grâce à l'appareil à titre.

Description de l'appareil à titre.

Il se compose d'un tube à essai de 2 à 3 cm de diamètre et de 10 cm de long fixé au centre d'un bouchon plat qui sert de couvercle à un flacon à large ouverture de 6 à 10 cm de diamètre et de 13 cm de hauteur. Le tube dépasse le bouchon de quelques centimètres, et, dans l'axe du tube, plongeant presque au fond, on fixe, par suspension à une potence, un thermomètre à mercure, gradué en cinquièmes ou en dixièmes de degré.

Mesure du titre.

On verse, jusqu'à mi-hauteur du tube, les acides gras préparés selon les indications ci-dessus, qui ont été au préalable séchés, filtrés et fondus à une température supérieure d'environ 10° au titre présumé, puis on plonge le thermomètre, et on laisse refroidir la masse sans agiter. La colonne mercurielle baisse d'abord rapidement puis lentement ensuite, jusqu'à ce que par 4 ou 5 fois consécutives, à intervalles de 5 à 6 secondes, le niveau reste invariable. A ce moment, après agitation giratoire du thermomètre, 3 fois à droite et 3 fois à gauche, en ayant soin de briser les cristaux formés dans le tube, le thermomètre ayant été replacé dans l'axe du tube, on observe une baisse

du niveau mercuriel, puis la colonne remonte, atteint un maximum, et descend ensuite. Le degré maximum atteint constitue le titre, et nous lui avons ainsi trouvé, après plusieurs opérations concordantes, la valeur :

$$T = 14^{\circ}$$

CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES.

Indice de saponification.

C'est le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour saponifier un gramme d'huile.

MODE OPÉRATOIRE. — 10 g. d'huile sont saponifiés par ébullition d'une heure sous réfrigérant ascendant avec 50 cm³ de potasse alcoolique sensiblement normale, faite avec l'alcool à 96° sans addition d'eau. Après saponification, on titre par retour en présence de phtaléine, et il a fallu 17 cm³,75 d'acide sulfurique normal. D'autre part, 20 cm³ de la solution de potasse employée valaient 20 cm³,4 de solution normale. Les 10 g. d'huile ont donc fixé :

$$\frac{50 \times 20,4}{20} - 17,75 = 33 \text{ cm}^3,25 \text{ de KOH normale}$$

L'indice de saponification est conséquemment :

$$\frac{33,25 \times 56}{20} = 186,2$$

Indice d'acide.

C'est le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour neutraliser, en présence de phtaléine, les acides libres existant dans un gramme d'huile. Nous avons exprimé cet indice en acide oléique pour cent.

MODE OPÉRATOIRE. — Pour titrer cette acidité, on dissout 10 g. d'huile dans un mélange, préalablement neutralisé, de 2 volumes d'éther pour 1 volume d'alcool à 95°, et la quantité de ce mélange ajoutée doit être telle, qu'en fin d'opération le titre de l'alcool soit supérieur à 50°. On neutralise en présence de phthaléine avec une solution alcaline demi-normale. Cette neutralisation a nécessité 7 cm³,05 de solution NaOH N/2, soit conséquemment :

$$\frac{7,05}{2} \times 0,282 \times 10 \text{ soit } 9,95$$

Indice des acides gras insolubles ou indice de Hehner.

C'est le poids d'acides gras insolubles dans l'eau (insaponifiable compris) que l'on retire de 100 g. d'huile après saponification, traitement ultérieur par un acide minéral et lavages à l'eau.

MODE OPÉRATOIRE. — On opérera en suivant la méthode de préparation des acides gras pour le titre, et opérant sur 10 g., mais en rendant l'opération rigoureusement quantitative. Pour cela, 10 g. d'huile, exactement pesés, sont saponifiés dans une capsule en porcelaine de 300 cm³, par 8 cm³ de soude à 36 B., en présence de 10 cm³ d'alcool. La saponification achevée et la majeure partie de l'alcool chassée, on dissout le savon quantitativement avec 200 cm³ d'eau bouillante. On fait bouillir pour achever de chasser l'alcool, on ajoute 18 cm³ d'acide sulfurique au 1/5, on porte au bain-marie jusqu'à ce que les acides se soient rassemblés en une couche limpide, on ajoute 20 g. pesés avec soin de cire d'abeilles séchée. On laisse refroidir. Lorsque le gâteau est pris en masse,

on soutire l'eau acide sous-jacente. On ajoute alors 100 cm³ d'eau bouillante : la couche d'acides-cire fond, on la lave avec cette eau. On laisse le gâteau se solidifier à nouveau. On soutire cette première eau de lavage, et on opère un deuxième lavage identique avec encore 100 cm³ d'eau.

Après solidification du gâteau, on le recueille en totalité, on le sèche sur papier filtre, puis dans la petite capsule de porcelaine, et on le pèse.

Déduction faite du poids de la cire introduite, on a ainsi à 2 cg. près le poids des acides gras.

Nous lui avons trouvé la valeur suivante : 93,80.

Indice d'acides volatils solubles. — Indice d'acides volatils insolubles.

L'indice d'acides volatils solubles, ou indice de REICHERT-MEISSL unifié, est le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour neutraliser les acides volatils solubles mis en liberté de 1 g. d'huile suivant la technique décrite ci-dessous, et l'indice d'acides volatils insolubles, ou indice de POLENSKE unifié, est le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour neutraliser les acides volatils insolubles mis en liberté de 1 g. d'huile, suivant la même technique.

MODE OPÉRATOIRE. — Pour ce faire, on opère à l'aide de l'appareil de POLENSKE. Avant de le monter, on introduit dans le ballon : 5 g. d'huile, 20 g. de glycérine neutre et 2 cm³ de soude caustique à 50 p. 100. On chauffe sur une petite flamme en agitant constamment jusqu'à saponification complète. Au bout de 5 minutes, l'eau est évaporée, et le mélange est devenu limpide. On chauffe encore un instant, on refroidit à 80° et on ajoute 90 g. d'eau récemment

bouillie, refroidie elle-même à 80°. Le savon se dissout dans l'eau, on ajoute alors 50 cm³ d'acide sulfurique dilué à 5 p. 100, un peu de pierre ponce, on adapte aussitôt le ballon à l'appareil, et on chauffe à feu nu. On distille 110 cm³ en 20 minutes, on laisse reposer, on homogénéise le distillat, on filtre sur filtre sec de 8 cm, on prélève 100 cm³, que l'on titre avec de la soude N/10, en présence de phtaléine.

Nous avons ainsi utilisé 0 cm³,9 de NaOH N/10. Conséquemment, ayant opéré sur 5 g. d'huile, nous avons calculé l'indice de REICHERT-MEISSL unifié d'après la formule suivante :

$$\text{I. Acides volatils solubles} = \frac{5,6 \times 0,9 \times 1,1}{5} = 5,544$$

Les acides insolubles restés sur les parois du réfrigérant, du récipient et du filtre sont repris par trois fois, avec chaque fois 15 cm³ d'alcool à 95° bien neutre, et le liquide total est titré avec de la soude décimale. Ayant trouvé 0 cm³,4, l'indice de POLENSKE est :

$$\text{I. Acides volatils insolubles} = \frac{5,6 \times 0,4}{5} = 0,448$$

Dosage des acides oxydés.

On utilise la solution hydroalcoolique de savon qui a servi au dosage de l'insaponifiable. Cette solution, transvasée dans une ampoule à décanter, est additionnée d'eau pour avoir un volume d'environ 500 cm³. On additionne d'acide chlorhydrique en léger excès pour libérer les acides gras, et l'on traite par 100 cm³ d'éther de pétrole distillant au-dessous de 70°. Les acides oxydés se rassemblent en grande par-

tie sur les parois de l'ampoule. L'eau acide est soutirée et mise de côté. La solution d'éther de pétrole est jetée sur filtre de préférence par le haut de l'ampoule, car les acides oxydés bouchent souvent le robinet. L'ampoule est rincée à deux reprises avec 25 cm³ d'éther de pétrole qui servent ensuite au lavage du filtre, qui doit être finalement exempt de toute trace d'acides solubles dans l'éther de pétrole. On dissout ensuite, dans l'ampoule, les acides oxydés, par deux fois 50 cm³ d'alcool à 95° chaud. On fait passer cette solution sur le filtre précédemment utilisé, pour dissoudre les particules d'acides oxydés qui y sont contenues.

D'autre part, on reprend l'eau acide décantée précédemment ; on la concentre à la moitié de son volume pour chasser l'alcool et rassembler la petite quantité d'acide oxydés qu'elle retient. Après refroidissement, on l'introduit dans la même ampoule à décantation, où on la traite par 50 cm³, puis par 25 cm³ d'éther sulfurique. Les solutions obtenues sont filtrées sur le filtre précédent et réunies à la solution alcoolique d'acides oxydés. Le tout est évaporé, séché et pesé.

Nous avons ainsi obtenu 2 g.,40 p. 100.

Indice d'acétyle.

C'est le nombre de mg. de potasse nécessaire pour neutraliser l'acide acétique libéré par saponification et réaction de 1 g. d'huile préalablement acétylée.

MODE OPÉRATOIRE. — On traite 10 g. d'huile séchée, par 20 g. d'anhydride acétique et 2 g. d'acétate de sodium fondu, sous réfrigérant ascendant, à l'ébulli-

tion pendant 2 heures. On verse alors le résultat de l'acétylation dans une capsule avec un 1/2 litre d'eau bouillante, et l'on maintient au bain-marie pendant une 1/2 heure en agitant de temps en temps. On soutire l'eau acide sous-jacente, on lave 3 fois à l'eau bouillante la couche d'huile acétylée, on s'assure que la dernière eau de lavage est neutre au tournesol, on jette l'huile acétylée sur un filtre humide, puis on la dessèche sur du sulfate de soude anhydre, et on détermine alors l'indice de saponification de l'huile acétylée, en employant la même technique que pour établir l'indice de saponification de l'huile initiale.

Nous lui avons trouvé la valeur $S_a = 243$

On détermine de même l'indice de saponification de l'huile initiale préalablement soumise, sauf l'acétylation, aux mêmes lavages et traitements que l'huile acétylée, soit :

$$S = 186,2$$

On en déduit pour l'indice d'acétyle :

$$I. AC = \frac{243 - 186,2}{1 - 0.00075 \times 186,2} = 66$$

Indice d'hydroxyle.

L'indice d'hydroxyle, qui est le nombre de mg. de potasse nécessaire pour neutraliser l'acide acétique susceptible de se combiner par acétylation à 1 g. d'huile, se détermine par une formule voisine, qui est la suivante :

$$I. OH = \frac{243 - 186,2}{1 - 0.00075 \times 243} = 69$$

Indice d'iode (méthode de HÜBL).

Par indice d'iode, on entend la quantité en grammes d'iode qui peut être fixée par 100 g. d'huile, dans des conditions déterminées.

RÉACTIFS. — Les solutions suivantes sont nécessaires :

1° *Solution d'iode* : 25 g. sont dissous dans 500 cm³ d'alcool à 95° chimiquement pur. Dans 500 autres cm³ d'alcool de même degré, on dissout 30 g. de chlorure mercurique, et on filtre s'il est nécessaire. Les deux solutions sont conservées séparément en bouteilles bien fermées, en lieu froid et obscur ; elles sont mélangées ensuite à volumes égaux, en quantité nécessaire, 48 heures avant de les utiliser.

2° *Solution d'iodure de potassium* : On dissout 10 g. de KI chimiquement pur, bien exempt d'iodates, dans 100 cm³ d'eau.

3° *Solution d'amidon* : 1 g. d'amidon est trituré avec un peu d'eau froide, puis on verse dessus 300 cm³ environ d'eau bouillante ; on agite, puis on laisse reposer. Après refroidissement, on décante la partie liquide sous-jacente pour s'en servir comme indicateur dans le titrage à l'iode.

4° *Solution de thiosulfate de sodium* : 25 g. de ce sel cristallisé, chimiquement pur, sont dissous dans l'eau distillée, en étendant le volume de la solution à 1 litre. On détermine ensuite le titre de cette solution par rapport à l'iode, volumétriquement, de la manière suivante : On prépare une solution aqueuse de 3 g.,863 de bichromate de potasse chimiquement pur par litre ; on prend 20 cm³ de cette solution ; on

y ajoute 10 cm³ d'une solution aqueuse de KI à 10/100 et 5 cm³ d'HCl de D = 1,10 : on agite, on ajoute de 100 à 150 cm³ d'eau, et on titre l'iode mis en liberté à l'aide de la solution de thiosulfate en essai. Vers la fin du titrage, on ajoute un peu d'empois d'amidon, et on cesse l'addition de thiosulfate, quand une goutte de celui-ci fait passer le liquide de vert turquoise au vert clair net. Comme 20 cm³ de la solution de bichromate mettent en liberté 0 g.,2 d'iode du KI, en présence d'acide chlorhydrique, il en résulte que la quantité de thiosulfate employée correspond à 0 g.,2 d'iode. On peut donc calculer facilement à quelle quantité d'iode correspond 1 cm³ de thiosulfate.

5° *Chloroforme*, qui doit être chimiquement pur.

MODE OPÉRATOIRE. — On procède de la manière suivante : dans une ampoule de verre mince on pèse 0 g.,20 d'huile préalablement déshydratée et filtrée. On place l'ampoule dans une bouteille de verre d'un demi-litre, parfaitement bouchée à l'émeri ; puis en remuant la bouteille d'un coup sec, en la maintenant obliquement, on brise l'ampoule contre les parois de la bouteille. On ajoute 15 cm³ de chloroforme dans lequel se dissout l'huile, puis 25 cm³ d'un mélange à volumes égaux des deux solutions d'iode et de chlorure mercurique, préparées 48 heures auparavant, en ayant soin de faire écouler de la pipette une fois vidée, un nombre toujours égal de gouttes (III par exemple) dans tous les essais. On agite avec précaution, on ferme la bouteille et on la replace dans un lieu frais et obscur (température de 15° à 18°), pendant 4 à 6 heures. Au bout de ce temps, on introduit dans la bouteille 15 à 20 cm³ de la solution de KI, en lavant avec cette solution le bouchon, le goulot et les parois

de la bouteille ; puis on ajoute environ 200 cm³ d'eau distillée, avec laquelle on procède au même lavage. On titre ensuite l'excès d'iode avec de la solution de thiosulfate, en la laissant tomber d'une burette par petites portions, tandis qu'on agite continuellement le contenu de la bouteille, jusqu'à ce que le liquide aqueux et le chloroforme sous-jacent apparaissent légèrement colorés par l'iode qu'ils tiennent en solution. A ce moment, on ajoute 5 cm³ environ de la solution d'amidon et on poursuit le titrage, qui est achevé quand une goutte de thiosulfate fait disparaître la dernière trace bleutée du liquide.

En même temps que l'essai sur l'huile, essai qui doit toujours être fait en double, on exécute deux essais témoins avec les mêmes proportions de solutions et dans les conditions identiques aux précédentes, mais sans huile. Les titrages d'iode des deux essais se font : l'un avant le titrage de l'huile, et l'autre après, puis on prend la moyenne des deux essais comme titre de la solution d'iode.

La différence entre la quantité moyenne de thiosulfate employée dans les deux essais témoins et la moyenne utilisée dans les deux essais avec l'huile, rapportée à la quantité d'iode correspondante, fournit la quantité d'iode absorbée par l'huile. On peut en déduire la proportion d'iode absorbée.

CALCULS. — Pour l'essai à blanc il a fallu 42 cm³,8 de thiosulfate, et pour l'essai avec 0 g.,20 d'huile, il a fallu par retour 21 cm³,3 de thiosulfate ; donc les 20 cg. d'huile ont fixé une quantité d'iode correspondant à 21 cm³,5 de thiosulfate ; 0 g.,10 d'huile a fixé l'équivalent de 10 cm³,75 de thiosulfate. Or ayant trouvé que 16 cm³,5 de thiosulfate correspondaient à 0 g.,20 d'iode, nos 10 cm³,75 correspondent à 0 g.,1297 d'iode pour 100 mg. de prise d'essai. L'in-

dice d'iode étant la quantité fixable sur 100 g. sa valeur est donc de 129,7.

Indice des acides solubles totaux.

Dans une fiole A jaugée à 150 cm³, peser exactement 5 g. d'huile et mesurer exactement 50 cm³ de solution alcoolique N/2 de KOH.

Dans une seconde fiole semblable C, mesurer exactement 50 cm³ de la même solution alcoolique de KOH.

A chaque fiole adapter un réfrigérant d'ALLIHN à reflux. Placer les 2 fioles sur le même bain-marie bouillant pendant 1/4 d'heure, puis laisser refroidir et titrer. A cet effet, additionner le contenu de la fiole A d'une dizaine de gouttes d'une solution de phtaléine et, l'acide chlorhydrique N/2 étant mis dans une burette graduée, le laisser tomber goutte à goutte dans le liquide en ayant soin d'agiter continuellement, jusqu'à ce que la coloration rouge disparaisse. Soit $m = 34$ cm³ le nombre de cm³ employés.

D'autre part, titrer exactement de la même manière la solution alcaline contenue dans le flacon témoin C, après y avoir introduit la phtaléine. Arrêter l'opération à la décoloration nette du réactif, ce qui exige un volume $V = 50,6$ cm³ d'acide chlorhydrique N/2. Ces chiffres nous permettent de contrôler le résultat précédemment acquis pour la détermination de l'indice de saponification :

$$\frac{(50,6 - 34) \times 56}{5} = 185,9$$

Pour doser les acides solubles totaux, poursuivre ainsi l'opération : Ajouter dans la fiole A le volume de solution N/2 d'acide chlorhydrique égal à V ci-dessus, puis de l'eau jusqu'au trait de jauge de 150

Constantes	<i>Solanum sodomaeum</i>				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Poids spécifique		(+15°) 0,928	(+15°) 0,920 à 0,924	0,9216	(+ 25°) 0,921
Indice de réfraction	72,57 à 28°	(+15°) 1,477	(+25°) 71 à 72 Z.	1,4745	(+ 25°) 1,474
— d'iode	145,9	129,7	106 à 118	115	117,5
— de saponification	182	186,2	183 à 191	195,4	186,3
— de Reichert-Meissl			} 2		0,1
— de Polenske					0,4
— d'acétyle		66			10
— de Hehner			95 à 96		95
Acides gras solubles %					0,44
— non saturés (liquides) %					76,1
— saturés (solides) %					14
Indice d'iode des acides gras libres					
— — — liquides			130 à 142		
— de neutralisation des acid. gras					
Poids moléculaire moyen — —					
Teneur en acides gras libres					
Solidification des acides gras insolub.			26 à 29		
Point de solidification		— 13°	— 20°		
Indice d'acidité					
Viscosité à 20° et à 50°		9,26-3,11			
Insaponifiables %		2,20		2,60	
Acides libres (en acide oléique) %		9,95		6,9	
— gras saturés %					
Poids moléculaire des acides saturés					
Indice d'éther					
Titre des acides gras		14°			
Acides insolubles		0,4			
— solubles totaux		4,2			
— oxydés %		2,4			

(1) A. SOLDANI. — *Rendiconti Soc. chim. di Roma*, 1905, **3**, p. 159.

(2) Déterminations personnelles.

(3) V. VILLAVECCHIA. — *Traité de Chimie analytique appliquée*, traduit par P. NICOLARDOT, 1919, I, p. 463.

(4) F. ROTHÉA. — *Bull. Sc. pharmacol.*, 1919, **26**, p. 108-109.

(5) JAMIESON et BAILEY. — *Journ. of indust. and engineer. Chem.*, 1919, **11**, p. 850.

(6) H. JUMELLE. — *Les huiles végétales*, Paris, 1921, p. 409.

(7) S. FACHINI, cité par A. ROLET. — *Les Mat. grasses*, 1930, **23**, p. 8902.

[illegible]

(15) Régie autrichienne des Tabacs, 1917, cité par PREISECKER et BREZINA, *Chem. Zentralbl.* 1918⁴, **62**, p. 1042.

(17) H. DUBOVITZ. — *Seifenfabrikant*, 1917, **37**, p. 310, et *Chem. Zentralbl.*, 1917², **58**, p. 814.

(19) L. VOERMAN. — *Chem. Weekbl.*, 1925, **22**, p. 61-62.

et agiter vivement. Les acides solubles se dissolvent dans l'eau à l'exception d'une petite quantité qui reste en solution dans les acides insolubles. Laisser reposer ; les acides insolubles surnagent. Filtrer et prélever 50 cm³ du liquide filtré clair, les additionner de phtaléine. La détermination de l'acidité au moyen d'une solution aqueuse normale de KOH nous a donné le chiffre de 4 cm³,2.

Pour compléter l'étude de cette huile et donner plus de portée pratique à nos recherches, nous avons cru devoir suivre un conseil que nous a donné M. Em. ANDRÉ, en dressant un tableau comparatif des Constantes des huiles connues de semences d'autres Solanacées. Cet éminent praticien, auquel rien n'est étranger de ce qui touche aux corps gras, nous faisait caresser l'espoir de trouver, dans l'observation des chiffres antérieurement publiés, les éléments susceptibles d'établir un lien de parenté entre ces huiles, et, si ces prévisions se justifiaient, de procéder, par voie de conséquence, à la vérification de nos propres résultats. Nous avons ainsi groupé dans le tableau suivant, en regard des nôtres, les indications et les chiffres que nous avons pu recueillir.

On pourrait faire quelques réserves sur la valeur absolue des constantes établies par des auteurs différents, à des époques diverses et par des méthodes qui n'ont pas toujours été absolument identiques.

La simple lecture des résultats relatifs aux indices essentiels : de Réfraction, d'Iode et de Saponification, dénote l'étroite parenté qui existe entre toutes ces huiles. Il semble permis de supposer qu'il en est ainsi pour toutes les huiles de semences appartenant à la grande famille des Solanacées.

CONCLUSIONS.

Ayant terminé l'étude botanique et chimique de cette plante, dont l'intérêt n'avait pas échappé à ceux qui, les premiers, l'avaient examinée, nous pouvons maintenant affirmer que le pouvoir aphrogène, particulièrement marqué, du *Solanum sodomaeum* L. est dû à la quantité abondante de solanine et de saponine qu'il renferme. Cette présence simultanée du gluco-alcaloïde et de la saponine n'a rien qui doive nous surprendre, depuis que l'on sait que ces deux produits, à la différence près de l'existence d'azote dans la molécule de solanine, possèdent des constitutions chimiques analogues.

Nous avons, de plus, remarqué que la proportion de solanine extraite des baies est relativement considérable (environ 6 p. 1.000), et cette seule remarque, que faisait d'ailleurs pressentir l'abondance de la mousse obtenue par trituration de la plante elle-même dans l'eau de mer, souligne assez l'importance que l'on doit attacher à cette Solanacée.

Ces faits donnent raison à l'observation perspicace de M. le professeur Em. PERROT, qui, voyant dans le Maroc la terre d'élection du *Solanum sodomaeum*, a su discerner les possibilités d'utilisation de la plante.

Sa richesse en solanine est telle qu'elle pourrait élever la France au premier rang des pays produc-

teurs de ce gluco-alcaloïde et vraisemblablement donner lieu à une importante industrie.

D'autre part, il faut noter que les indigènes reconnaissent certaines vertus thérapeutiques à cette plante et que la solanine a été à maintes reprises considérée comme jouissant de propriétés analgésiques, accompagnées d'une certaine euphorie dans l'emploi. Si ces propriétés pharmacologiques étaient confirmées, la drogue se rapprocherait, par conséquent, des substances du groupe des stupéfiants.

En outre, l'étude de l'huile retirée du marc des fruits ayant confirmé les liens d'étroite parenté entre les huiles connues de semences de Solanacées, nous sommes présentement appelé à admettre la similitude des caractères physico-chimiques essentiels dans toutes les huiles de graines de cette vaste famille.

Malgré qu'on puisse ranger cette huile dans les huiles demi-siccatives, elle n'en est pas moins comestible. On peut la classer, parmi les huiles alimentaires, près de celle d'œillette, et peut-être, dans certaines conditions, grâce à sa facilité d'extraction et à la culture industrielle possible du *Solanum sodomaeum*, pourrait-elle prendre place sur le marché mondial.

Vu, bon à imprimer :

Le Président de la Thèse,

EM. PERROT.

Vu :

Le Doyen de la Faculté,

P. GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

- ALBERTI (B.). — Zum Nachweis von Solanin. *Zeitschr. für Unters. der Lebensm.*, 1932, **64**, n° 3, p. 260-262.
- AMPOLA (G.) et SCURTI (F.). — L'olio di tabacco, Proprieta chimiche e fisiche, sua composizione. *Gazz. chim. ital.*, 1904, **34**, II, p. 315-321.
- AUBERT (E.). — Des Solanacées, de la Belladone et de ses produits. *Thèse dipl. Pharm.*, Paris, 1869, p. 5.
- BARTHE (L.). — Toxicologie chimique. Paris, 1919, Vigot frères, édit., p. 413 et 517-520.
- BÉHAL (A.). — Traité de Chimie organique. 2^e édit., Paris, 1902, O. Doin, édit., II, p. 899.
- BLANCHET (R.). — Ueber die Zusammensetzung des Solanins. *Ann. der Pharm.*, 1833, **7**, p. 152-153.
- BOUQUET (J.). — Documents sur la Matière médicale indigène dans l'Afrique du Nord. *Bull. Sc. pharmacol*, 1921, **28**, p. 35.
- BURES (E.) et KRACIK (A.). — Bilsenkräutöl aus dem Samen. *Casopis cecoslov. Lekarnictva*, 1928, **8**, p. 183-185. *Chem. Zentralbl.*, 1929, I, 2, p. 2434.
- CAZENEUVE (P.) et BRETEAU (P.). — Sur la solanine. *C. R. Ac. Sc*, 1899, **128**, p. 887-890. — Id., *Journ. Pharm. et Chim.*, 1899, (6^e s.), **9**, p. 462-363. — Id. *Bull. Soc. chim*, Paris, 1899, (3^e s.), **21**, p. 428-431.
- CAZIN (F. J.), et CAZIN (H.). — Traité pratique et raisonné des Plantes médicinales indigènes. 4^e et 5^e édit., Asselin et Houzeau, édit., Paris, 1876 et 1886, p. 402.

- CLOEZ (S.). — Expériences relatives à l'action de l'air sur les huiles grasses d'origine végétale. *Bull. Soc. chim. Paris*, 1865, (2^e s.), 3, p. 46.
- COLOMBANO (Amedeo). — Sulla solanina estratta dei germi del *Solanum tuberosum* Linn. *Atti R. Accad. dei Lincei*, 1907, (5^e s.), 16, II, p. 683-690. — Id. *Gazz. chim. ital.*, 1908, 38, I, p. 19-37.
- DAVIS (Frederick). — Chemistry of *Solanum Dulcamara*. *Pharm. Journ.*, 1902, (4^e s.), 15, p. 160-161.
- DELFFS (W.). — Ueber die Formel des Solanin's. *Neues Jahrb. für prakt. Pharm.*, 1859, 11, p. 356-358.
- DESFOSSÉS (). — Examen du principe narcotique de la Morelle (*Solanum nigrum*), etc. *Journ. Pharm.*, 1820, 6, p. 374-376. *Bull. Soc. méd. Emulation*, 1821, in : *Journ. Pharm.*, 1821, 7, p. 414-417.
- DRAGENDORFF (G.). — Die Heilpflanzen. Stuttgart, 1898, p. 592.
- DUBOVITZ (Hugo). — Tabaksamenöl. *Seifenfabrikant*, Budapest, 1917, 37, p. 310. *Chem. Zentralbl.*, 1917, 58, p. 814.
- DUNAL (M. F.). — Histoire des *Solanum* et des genres qui ont été confondus avec eux. Paris, Strasbourg, Montpellier, 1813, p. 17, 20, 104, 212-213 et pl. 2, B.
- *Solanorum generumque affinium synopsis*. Monspelii, 1816.
- in DE CANDOLLE. — *Prodromus systematis naturalis regni vegetabilis*. Parisiis, V. Masson, édit., XIII, 1^{re} partie, 1852, p. 366.
- FIRBAS (Richard). — Ueber die in den Trieben von *Solanum tuberosum* enthaltenen Basen *Monatsh. für Chemie*, 1889, 10, p. 541-560.
- GMELIN (Otto). — Ueber die Constitution des Solanins. *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1859, 110, p. 167-176.
- HEIDUSCHKA (A.) et SIEGER (H.). — Beiträge zur Kenntniss des Solanins. *Archiv der Pharm.*, 1917, 255, p. 18-44.

- HERMANN (Paul). — Horti academici Lugluno-batavi Catalogus. Leyde, 1687, p. 573-574 et pl. 575.
- HILGER (A.). — Ueber Solanin und seine Zersetzungsproducte. *Ann der Chem. und Pharm.*, 1879, **195**, p. 317-325.
- et MERKENS (W.). — Ueber Solanin. *Ber. d. d. chem. Ges.*, 1903, **36**, III, p. 3204-3206.
- JACOBS (W. A.). — Saponins. I. The sapogenin obtained from soapnuts. *Journ. of biol. Chem.*, 1925, **63**, p. 621-629.
- JAMIESON (G. S.) et BAILEY (H. S.). — American Tomato seed Oil. *Journ. of indust. and engineering Chem.*, 1919, **11**, p. 850-852.
- JUMELLE (H.). — Les huiles végétales. Paris, 1921, Baillière, édit., p. 409-412.
- KANDILIS (J. D.) et KARNIS (N. S.). — Das griechische Tabaksamenöl. *Praktika*, **4**, p. 475-481, in : *Chem. Zentralbl.*, 1930, I (2), p. 2820.
- KLETZINSKY (V.). — Ueber Solanin. *Mitt. aus d. Geb. d. reinen und angew. Chem.*, Wien, 1866, in : *Zeitschr. für Chem.*, 1866, (nouv. s.), **2**, p. 127-128.
- KLIMONT (J.). — Ueber vegetabilische Kriegsöle. *Pharm. Post*, 1918, **51**, p. 561-562. — *Chem. Zentralbl.*, 1918, II, (5^e s.), **62**, p. 735.
- KOBERT (R.). — Die Saponinen. *Arbeiten des pharmakol. Institutes zu Dorpat*, VI, XIII et XIV, 1891 et 1896.
- . — Beiträge zur Kenntnis der Saponinepflanzen. I. Stuttgart, 1904.
- . — Neue Beiträge zur Kenntnis der Saponinesubstanzen. II et III.
- . — Die Saponingruppe, in : A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, II, 2, 1924, p. 1476-1520.
- KOFLER (L.). — Art. « Saponin », in : Handbuch der Pflanzenanalyse, de G. KLEIN, III, **2**, 2, Wien, 1932, p. 1095-1132.

- KOFLER (L.). — Sind Saponine in Lebensmitteln gesundheits-schädlich? *Zeitschr. für Unters. der Lebensm.*, 1932, **63**, p. 154-166. Id. *Deutsche med. Wochenschr.*, 1932, **58**, p. 1488.
- et BRAUNER (M.). — Ueber den unangenehmen Geschmack der Radix Primulæ. *Archiv der Pharm.*, 1925, **263**, p. 424-430.
- et DAFERT (O.) — Ueber das Saponin von *Gypsophila paniculata* (Grosse weisse Seifenwurzel). *Ber. d. d. pharm. Ges.*, 1923, **33**, p. 215-229.
- , FISCHER (R.) et NEWSELY (H.). — Ueber den Nachweis von Saponinen in Arzneimitteln und Lebensmitteln. *Archiv der Pharm.*, 1929, **267**, p. 685-699.
- et KAUREK (R.). — Ueber den Einfluss von Saponinen auf die Resorption von Strophanthin und Digitoxin. *Archiv f. exp. Path. und Pharmak.*, 1925, **109**, p. 362-369.
- et LÁZÁR (Z.). — Ueber den Einfluss der Wasserstoff-ionenkonzentration auf die Saponin-Hämolyse. *Archiv der Pharm.*, 1927, **265**, p. 610-623.
- et RAUM (H.). — Ueber die Fällbarkeit verschiedener Saponine durch Sterine. *Biochem. Zeitschr.*, 1930, **219**, p. 335-340.
- KOLLERT (V.) et REZEK, in : WASICKY (R.). — Lehrbuch der Physiopharmakognosie. Leipzig und Wien, II, 1932, p. 389.
- LINNÉ (C.). — Species plantarum 1^{re} édit., Holmiae, 1753, I, p. 187-188.
- — Species plantarum. 4^e édit., (curante WILLDENOW). Berolini, I, 2^e part., 1797, p. 1043-1044.
- MASSON (G.). — Recherches sur quelques plantes à saponine. *Thèse Doct. Univ. Paris (Pharm.)*, Paris, 1910.
- MILNE-EDWARDS (Alphonse). — De la famille des Solanacées. *Thèse Agrég.*, Paris, 1864, p. 113, etc.

- MISSAGHI (G.). — Utile disposizione di un filtro per la separazione di sostanze cristalline imprigionate in grande quantità di materia estrattiva. *Gazz. chim. ital.*, 1875, **5**, p. 416-417.
- ODDO (Giuseppe) et COLOMBANO (Amedeo). — Sulla solanina estratta dal *Solanum sodomaeum* Linn. *Rendiconti Soc. chim. di Roma*, 1904, **2**, p. 153-155.
- et — .— Sulla solanina estratta dal *Solanum sodomaeum* Linn. *Gazz. chim. ital.*, 1905, **35**, I, p. 27-45.
- et — .— Ueber die Producte, die man aus *Solanum sodomaeum* Linn. extrahirt. *Ber. d. d. chem. Ges.*, 1905, **38**, III, p. 2755-2758.
- et — .— Sui prodotti che si estraggono dal *Solanum sodomaeum* L. *Rendiconti Soc. chim. di Roma*, 1905, **3**, p. 115-119, et : *Gazz. chim. ital.*, 1906, **36**, I, p. 310-313.
- et — .— A proposito della comunicazione del sig. G. ROMEO... *Rendiconti Soc. chim. di Roma*, 1905, **3**, p. 128-133.
- et — .— Sulla solanina estratta dal *Solanum sodomaeum* Linn. *Gazz. chim. ital.*, 1906, **36**, II, p. 522-530, et : *Atti (Rendiconti) R. Accad. dei Lincei*, 1906, (5^e s.), **15**, II, p. 312-319.
- et CESARIS (Marcello). — Sulla solanina estratta dal *Solanum sodomaeum* L. *Gazz. chim. ital.*, 1911, **41**, I, p. 490-534.
- et — .— Natura della condensazione glucosidica della Solanina S. e sui glucosidi in genere. *Gazz. chim. ital.*, 1914 **44**, II, p. 181-190.
- et — .— Sulla Solanidina Sodomaeum ed alcuni suoi prodotti di disintegrazione. *Gazz. chim. ital.*, 1914, **44**, II, p. 191-208.
- PELLERIN (G.). — Guide de l'expert chimiste en denrées alimentaires. 3^e édit., Paris, 1928, Maloine, édit., p. 171, etc.

- PELTRISOT (C. N.). — Feuilles de Belladone, *Datura* et *Jusquiame*. Caractères de diagnose microscopique. *Bull. Sc. pharmacol.*, 1907, **14**, p. 569-575 et pl. IX-X.
- PERROT (Em.) et GENTIL (Louis). — Sur les productions végétales du Maroc. Rapport de mission. Paris, Notice n° 10 de l'Office national des Matières premières végétales, 1921, p. 98 et 163.
- PREISSECKER (K.) et BREZINA (H.). — Tabaksamenöl. *Chem. Zentralbl.*, 1918, II, (5^e s.), **62**, p. 1042.
- RABAK (Frank). — The utilisation of waste tomato seeds and skins. *Chem. News*, 1918, **117**, p. 100-104.
- ROLET (A.). — L'huile des graines de Tomates. *Les Mat. grasses*, Paris, 1930, **23**, p. 8902-8903.
- ROMEO (Giovanni). — Sulla formula greggia e sulle proprietà della solanina. *Gazz. chim. ital.*, 1905, **35**, II, p. 579-589; Id., *Rendiconti Soc. chim. di Roma*, 1905, **3**, p. 119-121.
- . — Riposta a una nota dei sigg. ODDO e COLOMBANO... *Rendiconti Soc. chim. di Roma*, 1905, **3**, p. 156-159.
- ROTHÉA (Fr.). — Contribution à l'étude des huiles de pépins de raisins, de groseilles et de tomates, ainsi que des tourteaux. *Bull. Sc. pharmacol.*, 1919, **26**, p. 108-109.
- RUZICKA (L.) et VAN VEEN (A. G.). — Beitrag zur Kenntniss der Zusammenhänge zwischen den Sapogeninen, höheren Terpenverbindungen und Sterinen. *Zeitschr. für physiol. Chem.*, 1929, **184**, p. 69-82.
- SIEBURG (E.). — Isolierung, Nachweis und Abbaustudien auf dem Gebiete der Saponine, in: E. ABDERHALDEN, *Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden*, I, 10^e partie, 1923, p. 545-584.
- SOLDAINI (A.). — Sulla sostanza grassa e sulla solanina del *Solanum sodomaeum*. *Rendiconti Soc. chim. di Roma*, 1905, **3**, p. 159.
- . — Sulla solanina del *Solanum sodomaeum*. *Rendiconti Soc. chim. di Roma*, 1905, **3**, p. 159-160.

- SOUÈGES (R.). — Développement et structure du tégument séminal chez les Solanacées. *Thèse Doc. Sc. nat. et : Ann. des Sc. nat., Botanique*, Paris, 1907.
- THUNBERG (C. P.). — *Solana capensia*, iconibus et descriptionibus illustrata, 1817, p. 39-41.
- VAN DER HAAR (A. W.). — Untersuchungen in der Familie der Araliaceae, speziell über die Glukoside und Oxydasen... *Thèse*, Berne, 1913.
- . — Les saponines des noyaux des fruits de *Pseudophœnix vinifera* Beccari... *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1921, 40, p. 542-552.
- . — Saponine aus der Blättern von *Aralia montana* Bl. *Ber. d. d. chem. Ges.*, 1922, 55, III, p. 3041-3069.
- . — Untersuchungen über die Saponine und verwandte Körper. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1927, 46, p. 793-798.
- VERKADE (P. E.) et COOPS junior (J.). — Das Vorkommen von unpaaren Fettsäuren in natürlichen Fette, Ölen und Wachsen. *Biochem. Zeitschr.*, 1929, 206, p. 468-481.
- VOERMAN (L.). — Tabakszaadolie. *Chem. Weekbl.*, 1925, 22, p. 61-62.
- WAAGE (Th.). — Ueber das Vorkommen saponinartiger Stoffe im Pflanzenreiche. *Pharm. Centralh.*, 1892, 33, p. 712.
- WALPERS (G. G.). — *Repertorium botanices systematicae*. Lipsiae, III, 1844-1845, p. 82-83.
- WASICKY (Richard) — Lehrbuch der Physiopharmakognosie für Pharmazeuten. (2 vol., Wien und Leipzig, 1929-1932), II, p. 379-408.
- WEDEKIND (E.) et SCHICKE (W.). — Ueber Githagenin und Githaginsäure. *Zeitschr. für physiol. Chem.*, 1929, 182, p. 72-81.
- WEITZ (R.). — Les *Lycium* européens et exotiques. *Thèse Doct. Méd.*, Paris, 1922, p. 82-109.
- WETTSTEIN (R. VON). — Solanaceae, in ENGLER (A.) et PRANTL (K.). — Die natürlichen Pflanzenfamilien, IV, 3, b., Leipzig, 1895, p. 23, etc.

- WINDAUS (A.). — Ueber die Entgiftung der Saponine durch Cholesterin. *Ber. d. d. chem. Ges.*, 1909, **42**, p. 238-246
- . — Abbau und Aufbauversuche in Gebiete der Sterine. ABDERHALDEN'S Handbuch Biolog. Arbeitsmethoden, I, part. 6, 1922, p. 169-210.
- WINTERSTEIN (A.) et STEIN (Gertrud). — Katalytische Hydrierung der Doppelbindung im Hederagenin. *Zeitschr. für physiol. Chem.*, 1931, **199**, p. 75-80.
- WINTERSTEIN (Ernst) et TRIER (Georg) — Die Alkaloide. 3^e édit., Berlin, 1931, p. 776.
- WITTMANN (Johann). — Zur Kenntniss des Solanins. *Monatsh. für Chemie*, 1905, **26**, p. 445-467.
- ZEISEL (S.) et WITTMANN (J.). — Zur Kenntniss des Solanins. *Ber. d. d. chem. Ges.*, 1903, **36**, III, p. 3554-3558.
- ZEMPLÉN (G.) et GERECS (A.). — Beiträge zur Konstitution des Solanins. *Ber. d. d. chem. Ges.*, 1928, **61**, II, p. 2294-2300.
- ZÉVACO (R.). — Contribution à l'étude du tégument séminal chez les Solanées. *Thèse Doct. Univ. (Pharm.)*, Alger, 1921, p. 29-31.
- ZWENGER (C.) et KIND (A.). — Ueber Solanin. *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1859, **109**, p. 244-247.
- et — . — Ueber das Solanin und dessen Spaltungs-producte. *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1861, **118**, p. 129-151.
- et — . — Ueber die Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Solanin. *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1862, **123**, p. 341-347.
- (Anonyme). — Prescriptions pour la mesure du point de décongélation. *Ann. des Combustibles liquides*, mai-juin 1929, **4**, p. 500-505.
- (Anonyme). — Méthodes préconisées par la Commission française pour l'unification des méthodes d'analyse des matières grasses et de leurs dérivés. Marseille, 1931, Gueneux frères, éditeurs.
-

